

Universidad Publica de Navarra

Nafarroako Unibertsitate Publikoa

**ESCUELA TECNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS AGRONOMOS**

***NEKAZARITZAKO INGENIARIEN
GOI MAILAKO ESKOLA TEKNIKO***

**Aprovechamiento de los residuos de la Industria Agroalimentaria para
la obtención de biocombustibles**

Presentado por

Elisa Lapuerta Sánchez *(e)k*

aurkeztua

Dirigido por

Gurutze Arzamendi Manterola

Luis M^a Gandía Pascual

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN TECNOLOGÍA Y CALIDAD EN LAS INDUSTRIAS
AGROALIMENTARIAS**

Julio, 2014 / 2014, *Uztaila*

Agradecimientos

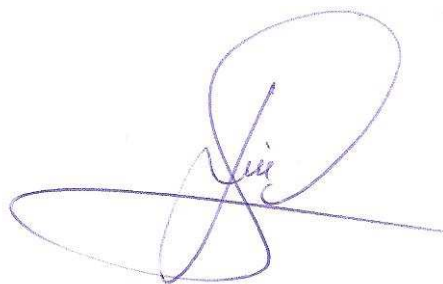
En primer lugar quisiera agradecer a mis tutores Gurutze y Luis por la ayuda y consejos recibidos. Además, quiero agradecer especialmente a Inés ya que su apoyo ha sido fundamental en el desarrollo de este trabajo.

Dña María Cruz Arzamendi Manterola y D. Luis María Gandía Pascual, Catedráticos de la Universidad Pública de Navarra y tutores del Trabajo Final de Carrera realizado por Dña Elisa Lapuerta Sánchez que lleva por título: “Aprovechamiento de los residuos de la industria agroalimentaria para la obtención de biocombustibles”, dan su visto bueno para su presentación y defensa por cumplir los requisitos necesarios para ello.

En Pamplona a 18 de junio de 2014



Fdo: M^a Cruz Arzamendi Manterola



Fdo: Luis M^a Gandía Pascual

RESUMEN

El biodiésel es una de las alternativas de origen renovable a los combustibles derivados del petróleo.

El biodiésel a escala industrial se produce principalmente por la transesterificación de los triglicéridos contenidos en aceites vegetales empleando metanol y catalizadores de tipo homogéneo como NaOH o KOH. Sin embargo, la competencia con la industria alimentaria al emplear aceites vegetales como materia prima lipídica, el uso intensivo de derivados del petróleo como materia prima alcohólica o el empleo de catalizadores homogéneos los cuales hacen que el biodiésel necesite varias etapas de lavado que llevan asociados problemas económicos y medioambientales, hace que actualmente se está investigando para poder generar este biocombustible de manera totalmente renovable, sin competir con la Industria Alimentaria y utilizando catalizadores heterogéneos que puedan ser fácilmente recuperados del medio de reacción reduciendo así problemas medioambientales.

Una de las alternativas que existe es la valorización de los residuos generados en la Industria Agroalimentaria, tales como los aceites de fritura o las grasas animales, así como los excedentes de residuos vegetales que contienen una alta concentración en azúcar como fuente de obtención de bioetanol. Además presenta un beneficio ambiental añadido ya que se pueden eliminar estas sustancias, que de otra manera se deben ser gestionadas como residuo. Sin embargo, los principales inconvenientes para fabricar el biodiésel a partir de residuos alimentarios son los costes económicos del proceso para acondicionar las materias primas y el producto final. No obstante, en España los aceites vegetales de fritura son la segunda materia prima más utilizada para producir biodiésel a nivel industrial representando cerca de un 25 %.

En éste trabajo se ha estudiado la reacción de síntesis de biodiésel a partir de aceites vegetales y aceites vegetales de fritura, utilizando metanol como materia alcohólica. Con respecto a los catalizadores heterogéneos se ha sintetizado varios sólidos activos derivados del CaCO_3 de origen renovable procedente de cáscaras de huevo y se estudió el efecto de distintas variables (calcinación, origen del CaCO_3 , concentración del catalizador, relación molar metanol : aceite) en la reacción de transesterificación, la recuperación del medio de reacción y reutilización así como la estabilidad del catalizador.

Índice general

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. PROTOCOLO Y MONITORIZACIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN	18
CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE ORIGEN RENOVABLE	36
CAPÍTULO 4. EVALUACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE Ca DE ORIGEN RENOVABLE	51
CAPÍTULO 5. TRANSESTERIFICACIÓN EN ACEITES CON ALTO ÍNDICE DE ACIDEZ	68
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	83

Capítulo 1:

INTRODUCCIÓN

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Panorama energético actual	1
1.2 Producción de Biocarburantes	2
1.3 Ventajas e inconvenientes de los biocarburantes	4
1.4 Proceso industrial de síntesis de biodiésel.....	6
1.5 Catalizadores	12
1.6 Objetivos	15
1.7 Estructura del trabajo.....	15
1.8 Bibliografía	16

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Panorama energético actual

El deterioro ambiental y la crisis energética son problemas de nuestra sociedad altamente debatidos [1-2]. El consumo mundial de energía se ha duplicado entre los años 1971 y 2001 y se prevé que la demanda mundial de energía aumentará un 53 % en el año 2030. Según la Agencia Internacional de Energía, en el año 2010 se consumieron 87 millones de barriles de petróleo diarios y las estimaciones indican que esta cifra aumentará hasta 99 millones en 2035 [2-3]. Dado que los combustibles fósiles son recursos naturales no renovables existe una preocupación creciente por sus agotamiento. Algunos informes sostienen que si se mantiene constante el consumo actual de petróleo y gas, las reservas de estos productos podrían agotarse en los próximos 40-60 años (Maceiras et al. 2011). La primera repercusión de este debate es en el precio del petróleo que hoy en día es bastante inestable y constituye una grave amenaza para los países con recursos limitados (Santori et al., 2012) [2].

El incremento de la demanda de los combustibles fósiles, ya sea para el transporte o para el consumo de energía en procesos industriales o residenciales (Kafaku and Mbarawa, 2010) [2] lleva asociada también un aumento de la preocupación medioambiental, ya que una de las principales causas de contaminación del aire es el empleo de combustibles fósiles debido a que la combustión de los mismos produce grandes cantidades de gases de efecto invernadero, óxidos de azufre, hidrocarburos no quemados así como partículas en suspensión problemáticas por su reducido tamaño.

Por estas razones hay un especial interés en la búsqueda de fuentes de energía renovables que reduzcan la dependencia de los combustibles fósiles. Para poder combatir el cambio climático y fomentar el uso de energías renovables se creó la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo [4] (que modifica y deroga las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE) con el objetivo de reducir las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero (GEI) y así cumplir con el Protocolo de Kyoto [5]. En esta directiva se plantean una serie de medidas para alcanzar una cuota del 20 % de energías renovables sobre el consumo de energía final y un 10 % sobre el consumo de combustibles para el transporte para el año 2020. Este objetivo global del 20 % se ha distribuido en objetivos individuales para cada Estado miembro teniendo en cuenta las distintas situaciones de partida, el potencial de energías renovables y así como combinaciones energéticas posibles de cada estado. En la Figura 1 se presenta la situación que tenía cada país en 2005 y el objetivo individual vinculante para 2020.

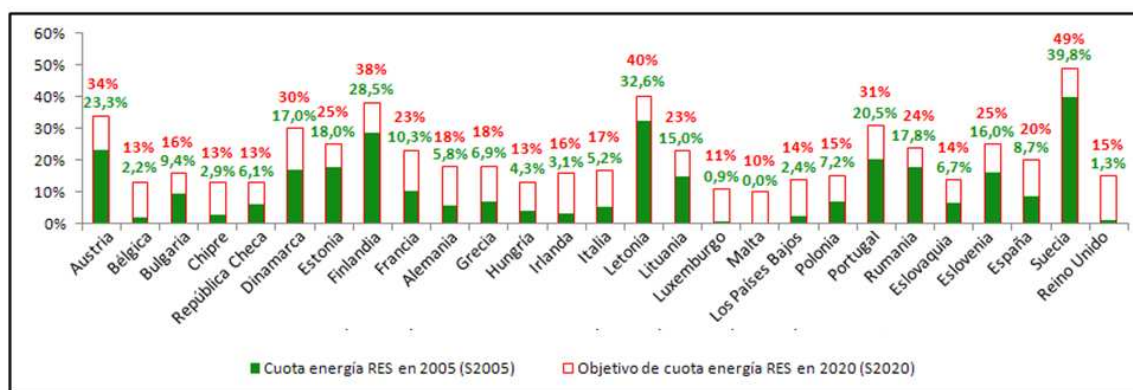


Figura 1. Cuota de energías renovables para 2020. Fuente: Directiva 2009/28/CE [4]

Por otro lado, el Gobierno de España ha elaborado un nuevo Plan para el periodo 2011-2020, en el que incluye el diseño de nuevos escenarios energéticos y la incorporación de objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009. Las fuentes de energía renovables a las que se refiere este Plan son las siguientes: biocarburantes y biolíquidos, biogás, biomasa, energías del mar, eólica, geotermia y otras energías del ambiente, hidroeléctrica, residuos (municipales, industriales y lodos de EDAR) y solar (fotovoltaica, térmica y termoeléctrica) [3].

Estudios recientes indican que entre las fuentes energéticas renovables que existen, los biocarburantes, presentan emisiones contaminantes extremadamente bajas y parecen tener el potencial para convertirse en fuentes de sustitución de combustibles fósiles en el sector del transporte [3].

1.2 Producción de Biocarburantes

Se conoce como biocarburantes al conjunto de combustibles líquidos, provenientes de distintas transformaciones de la materia vegetal o animal, que pueden ser utilizados en motores de vehículos, en sustitución de los derivados de combustibles fósiles convencionales. No obstante, bajo esta denominación, se recogen dos líneas de productos totalmente diferentes, la del bioetanol y la del biodiésel.

El bioetanol se obtiene a partir de cultivos tradicionales como los de cereal, maíz o remolacha, mediante procesos de adecuación de la materia prima, fermentación y destilación. Sus aplicaciones van dirigidas a la mezcla con gasolinas o bien a la fabricación de ETBE, un aditivo oxigenado para las gasolinas sin plomo.

Por su parte, la producción de biodiésel se realiza a través de operaciones de transesterificación y refinado de aceites vegetales, bien de calidad alimentaria (girasol o colza, por ejemplo), bien usados. El producto así obtenido es empleado en motores diésel como sustituto del gasóleo, ya sea en mezclas con éste o como único carburante [3].

En la actualidad, la capacidad de producción de biodiésel se encuentra en torno a 16.566 miles de toneladas siendo los principales productores la Unión Europea con 8.898 miles de toneladas, Brasil con 2.067 miles de toneladas, seguido de Argentina y Estados Unidos con 1.850 y 1.083 miles de toneladas respectivamente.

Por lo que respecta al uso de materias primas para la fabricación de biodiésel, se estima que en 2009 se emplearon en el mundo con este fin 13,9 millones de toneladas de aceites vegetales y 1,6 millones de toneladas más de otras materias grasas, como las grasas animales o los aceites vegetales usados. Respecto a los aceites vegetales, los más usados fueron los de soja (5,40 Mt), colza (5,10 Mt) y palma (2,70 Mt), seguidos a distancia del aceite de girasol (0,45 Mt). En la Tabla 1 se puede observar las materias primas más utilizadas para la producción de biodiésel en el mundo [3].

Tabla 1. Materia prima utilizada para la producción de biodiésel en el mundo

Materia prima	Región
Aceite de colza	Unión Europea
Aceite de soja	EE.UU y América Latina
Aceite de palma	Sudeste Asiático
Aceite de girasol	Europa
Aceite de algodón	Brasil
Aceite de coco	Filipinas
Grasas animales	EE.UU y Brasil
Aceite vegetal usado	España y EE.UU

En España el aceite vegetal usado (aceite de fritura) está adquiriendo cada vez más relevancia como materia prima para la elaboración de este producto. Según los datos del 2013 de la Asociación Nacional de Gestores de Residuos de Aceites y Grasas Comestibles Usados

(GEREGRAS) se gestionaron 120 millones de litros al año de aceites vegetales usados y grasas animales pero manifiestan que se podría llegar a los 274 millones [6]. El último informe de la Comisión Nacional de Energía sobre uso de biocarburantes en España es de 2011. En él se detalla que el reparto porcentual de las materias primas empleadas para la fabricación de biodiésel en nuestro país lo encabeza el aceite de palma, con un 44,81 %, seguido del de fritura (24,96 %), soja (23,88 %), grasa animal (4,42 %), colza (1,13 %) y girasol (0,36 %). La reutilización de los aceites de fritura usados significa una buena gestión y uso de residuo. Sin embargo, las propiedades físico - químicas del biodiésel están ligadas a la composición en ácidos grasos de la materia prima. Por ello, para conseguir la regulación de dicho biocombustible, dando un producto de calidad se deben seguir la norma UNE EN 14214 [7] en la UE o la ASTM D 6751 en los EE.UU. Estas normas proporcionan todas las características, requisitos y métodos de ensayo relevantes para los ésteres de ácidos grasos, que se conocen hasta el momento por ser necesarios para definir el producto que se utiliza como combustible de automoción. La normativa europea se refiere de forma específica a los ésteres metílicos de ácidos grasos, FAME, como constituyentes del biodiésel. Sin embargo la normativa americana hace referencia a mono-alquil ésteres de los ácidos grasos.

La norma UNE EN 14214 del 2013 [7], especifica los requisitos y métodos de ensayo del biodiésel que se comercializa como combustible de automoción en motores diésel en una concentración del 100 %.

1.3 Ventajas e inconvenientes de los biocarburantes

Desde el punto de vista medioambiental, la ventaja más destacable es la importante reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), que se produce como consecuencia de la sustitución de los derivados de petróleo por estos carburantes. En la actualidad, el sector del transporte emite el 25% de todas las emisiones de GEI. Aunque estos biocarburantes liberan CO₂ durante su combustión, este ha sido previamente absorbido por la materia vegetal que constituye su materia prima. De este modo, el balance de emisiones es casi neutro, aunque no llega a serlo totalmente porque se producen algunas desviaciones debidas a las emisiones producidas por la maquinaria agrícola necesaria para obtener la materia prima, el consumo energético de las plantas de procesamiento o el transporte de la biomasa a los centros de producción y de los biocarburantes ya elaborados a los puntos de distribución y venta. En cualquier caso, la reducción es muy significativa. En un estudio llevado a cabo por la empresa ACCIONA durante un año en vehículos de transporte público y recogida de residuos sólidos en Pamplona, se ha podido constatar que la sustitución de gasóleo por biodiésel evita un 90 % de

emisiones de CO₂. Este mismo estudio concluye que también es muy importante la reducción de otros gases causantes de la contaminación atmosférica urbana, la lluvia ácida y ciertas afecciones en la salud, como el óxido de azufre (SO₂), que se ve reducido en un 99 %; los hidrocarburos inquemados (HC), con un 63 % menos; el monóxido de carbono (CO), con un 22 % menos; o una disminución del 52 % en el volumen de partículas en suspensión.

Otra ventaja añadida es que gran parte del biodiésel que se elabora actualmente procede de aceites vegetales usados, con lo que además de obtener carburante de manera más limpia, se está retirando un residuo capaz de contaminar una media de 1.000 litros de agua por cada litro de aceite.

Por otro lado, cabe destacar su menor peligrosidad con respecto a los combustibles fósiles. Para empezar, se trata de productos que se pueden consumir cerca de sus lugares de origen, con lo que se puede evitar gran parte del trasiego, y con él el peligro de que se produzcan vertidos accidentales. Pero en caso de producirse, los biocarburantes tienen una capacidad mucho mayor para disolverse en el agua, por lo que resultan altamente biodegradables. Esto significa que, mientras la eliminación total de un vertido de fuel puede llevar años, requerir grandes inversiones en trabajos de retirada y resultar altamente peligroso para las personas y el medio ambiente, un vertido de biocarburantes se elimina de manera natural en un plazo medio de 21 días y tanto su toxicidad como su peligrosidad resultan mucho menores. También en clave de seguridad, cabe destacar que el biodiésel es un producto menos peligroso que el gasóleo, ya que este se inflama a partir de 55 °C, mientras que el biodiésel necesita 170 °C para entrar en combustión. Esto aporta seguridad durante el transporte.

La producción de biocarburantes a gran escala pasa por el uso de grandes extensiones de tierras de labor, muchas de ellas en desuso, por lo que se piensa que también puede suponer un freno a la erosión y a la desertificación, dos problemas de hondo calado en España. Cualquier intento por potenciar la producción de biocarburantes pasa por el aumento de los llamados “cultivos energéticos”, que deben su calificativo al destino final que se le da a las cosechas [8].

Los biocarburantes aportan más energía de la que se necesita para su producción: alrededor del doble en el caso del bioetanol y el triple para el biodiésel derivado de la colza. El balance energético que presentan es, sumamente positivo [8].

La escasez del petróleo no significa únicamente que será más caro llenar el depósito de los automóviles; sino que sus efectos sobre la economía mundial serán devastadores si no se pone

remedio a tiempo. No se debe olvidar que el petróleo está detrás de prácticamente todos los bienes y servicios que se consumen, por lo que un aumento en el precio del crudo repercutirá de manera inmediata sobre todos ellos. Resulta prioritaria la adopción de medidas que garanticen el abastecimiento energético futuro. Razón por la cual los biocarburantes están llamados a solucionar en parte esta situación [8].

Los inconvenientes que presentan los biocarburantes es el alto coste de producción, razón por la que su comercialización está limitada. En el caso del biodiésel, el precio de las materias primas se encuentra alrededor del 70 - 95 % del coste total del biocarburante (Balat,2011). El biodiésel obtenido a partir de aceites de grado alimentario no es económicamente competitivo con el diésel obtenido del petróleo, es necesario utilizar materias primas de menor coste que el aceite de grado alimentario para obtener biodiésel [9]. Esto permite valorizar los residuos que se producen en la industria alimentaria. En un estudio llevado a cabo por I.B.Banković-Ilić et al.,2014 explicaron que los factores que afectan al coste de la producción de biodiésel eran la materia prima, la tecnología aplicada, la capacidad de la planta y el valor del glicerol como subproducto. Además citaron que las materias primas más baratas para producir biodiésel eran grasas animales y aceites de fritura usados [9].

Otro efecto negativo es que se produce un aumento ligero de los niveles de óxidos de nitrógeno que contribuyen al efecto invernadero.

Por último, el biodiésel presenta un peor comportamiento en frío y se oxida más fácilmente, ya que contiene mayor cantidad de moléculas con dobles enlaces.

1.4 Proceso industrial de síntesis de biodiésel

El biodiésel es el biocarburante empleado en este estudio y se define como la mezcla de éster metílico de ácido graso obtenido de aceites vegetales o grasas animales y constituye un combustible alternativo y ambientalmente más amigable respecto del diésel, ya que es biodegradable, renovable y no es tóxico. El desarrollo de metodologías para la obtención de biodiésel puede reducir la dependencia sobre combustibles derivados de petróleo importado, el cual cada vez tiene menos disponibilidad y mayor costo en el mercado mundial (Kafuku & Mbarawa, 2010). Dado que los aceites vegetales no se pueden usar directamente como combustibles, se han realizado algunas modificaciones tales como dilución con solvente adecuado (Rashid & Anwar, 2008), transesterificación (ácida, básica y enzimática), pirólisis y emulsificación (Saloua et al., 2010). Sin embargo, la transesterificación es el mejor método para la producción de biodiésel de alta calidad [10].

Cualquier materia prima que contenga ácidos grasos puede utilizarse para la producción de biodiésel. Por lo tanto, la gama de productos que se pueden utilizar para elaborar este biocombustible es muy amplia. A continuación, se detallan las principales materias primas para la elaboración de biodiésel (Vicente 1998)[11]:

- Aceites vegetales convencionales: son considerados aceites vegetales tradicionales, aquellos aceites destinados al consumo y uso humano. Los más utilizados son: girasol, colza, soja, coco, palma. Además existen aceites alternativos, obtenidos desde especies como *Brassica carinata*, *Cynara cardunculus*, *Camelina sativa*, *Crambe abyssinica*, *Pogonius*, de *Jatropha curcas*
- Aceite de semillas modificadas genéticamente: aceite de girasol alto oleico
- Grasas animales: sebo de vaca, sebo de búfalo
- Aceites de fritura usados
- Aceites de otras fuentes: aceites de producciones microbianas, aceites de microalgas. Se generan por procesos microbianos capaces de generar lípidos de composición similar a la de los aceites vegetales a partir de descomposición de algas, bacterias, hongos e incluso microalgas

Los aceites vegetales y grasas animales se componen de diferentes ácidos grasos. La naturaleza y la proporción de éstos son los que determinan las propiedades físico-químicas de estos productos lipídicos. Las diferencias se encuentran en:

- El número de átomos de carbono: los típicos van desde el 12 C (láurico) al 18 C (esteárico).
- La presencia de uno o más dobles enlaces en la molécula: Esto da lugar a la clasificación en ácidos saturados ("sebos" o "mantecas" son sólidos a temperatura ambiente) y no saturados (grasas líquidas a la temperatura ambiente como es el caso de los "aceites"). Cuanto mayor es el grado de insaturación menor es su punto de fusión y viscosidad. [11].

En el presente estudio se emplearon como reactivos aceite de girasol refinado, de maíz, de oliva y soja - girasol alto oleico, todos ellos de grado alimentario. En la Figura 2 se recogen las fórmulas estructurales de los principales ácidos grasos presentes en estos aceites.

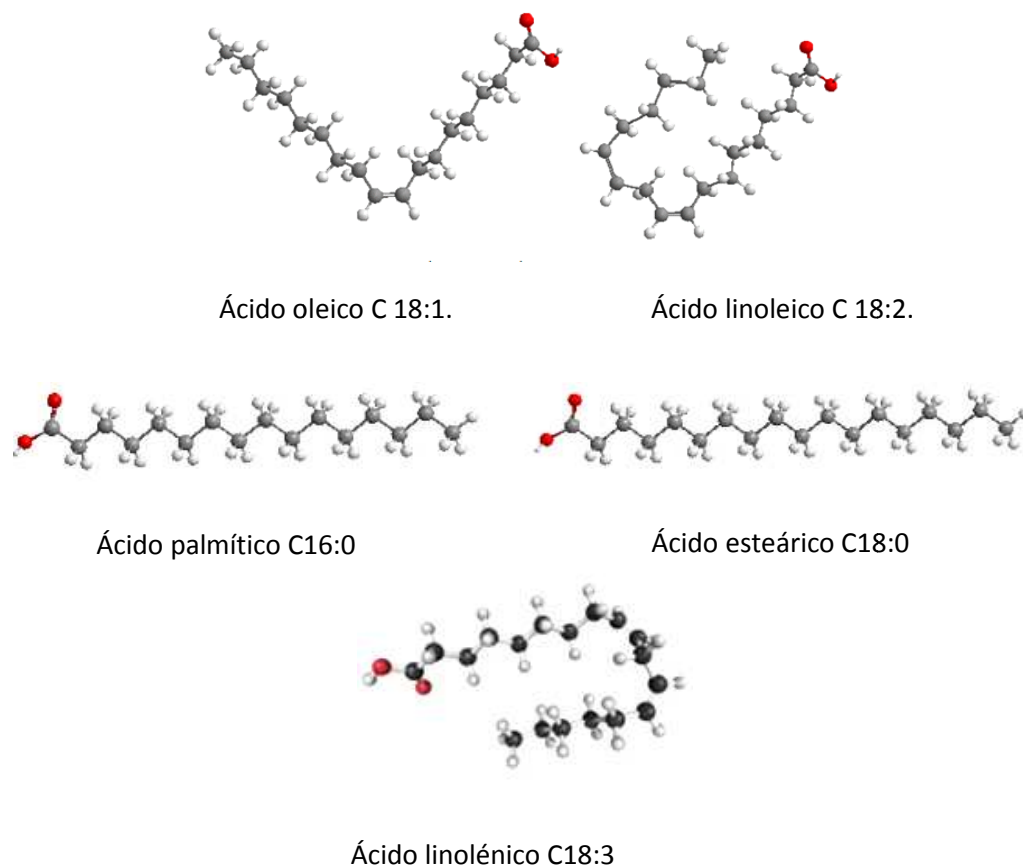


Figura 2. Estructura molecular de los ácidos grasos más frecuentes en aceites vegetales

El contenido promedio en estos ácidos grasos que posee cada aceite vegetal se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición promedio de ácidos grasos expresada en porcentaje de los distintos aceites vegetales

Ácidos grasos	Girasol	Soja	Maíz	Oliva
Palmítico	7.1	12.0	10.7 - 16.5	14.4
Esteárico	3.0	1.7	1.6 - 3.3	1.7
Oleico	26.8	37.2	37.2	69.1
Linoleico	62.2	56.0	45.6	11.5
Linolénico	-	10.0	0.6	0.6
Saturados	11.0	16.0	16.2	16.5
Monoinsaturados	27.0	18.0	37.8	70.8
Poliinsaturados	62.0	66.0	46.2	12.7

En la Tabla 3 se presentan las principales propiedades de los aceites vegetales en comparación con el diésel [2].

Tabla 3. Propiedades de distintos aceites vegetales y del diésel. Fuente: AminTelebian et al.,2013.

Tipo de aceite		Principales ácidos grasos	Viscosidad 40 °C (mm ² /s)	Punto de inflamación (°C)
Aceite comestible	Soja	C16:0,C18:1,C18:2	32.9	254
	Colza	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	35.1	246
	Girasol	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	32.6	274
	Palma	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	39.6	267
	Maíz	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2 C18:3	34.9	277
	Algodón	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	18.2	234
Aceite no comestible	Jatropha curcas	C16:0, C16:1 C18:0 C18:1,C18:2	29.4	225
Otros	Aceite de fritura	Variable	44.7	-
	Diésel	-	3.06	76

En la Tabla 3 se puede observar que los puntos de inflamación en aceites vegetales se encuentran sobre 200 °C frente a 76 °C del diésel, proporcionando mayor seguridad ya que la combustión se realiza a mayores temperaturas. Por otro lado, cabe destacar las altas viscosidades que tienen los aceites vegetales (30 - 39.6 mm²/s) respecto del diésel convencional (3.0 mm²/s) en torno a 11 veces superior. La alta viscosidad, se debe a los altos pesos moleculares y grandes cadenas presentes en los triglicéridos que constituyen los aceites. Además en dicha tabla se puede observar que los aceites de fritura presentan el mayor valor de viscosidad (44.7 mm²/s) debido a la presencia de especies oligomerizadas. Sin embargo, cabe destacar que los aceites usados de fritura son una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiésel, ya que es la materia prima más barata, y presentan el beneficio ambiental añadido de eliminar sustancias que, de otra manera se deberían gestionar como un residuo.

Para utilizar los aceites vegetales o el de fritura como remplazo total o parcial del diésel, la viscosidad debe ser alterada haciendo modificaciones químicas al aceite como su transesterificación con un alcohol de bajo peso molecular como se puede observar en la Figura 3 [2].

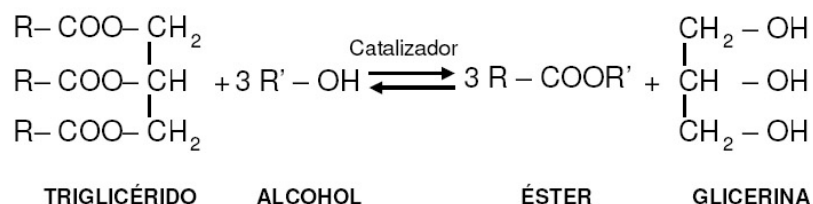


Figura 3. Reacción genérica de transesterificación.

Para llevar a cabo esta reacción se pueden utilizar diferentes alcoholes como el metanol, etanol, propanol y butanol. La utilización de metanol hace que el proceso sea más viable debido a su bajo coste y las ventajas físico - químicas que posee, como su polaridad y la menor longitud de cadena alcohólica [2]. Sin embargo, éste se intenta sustituir por etanol ya que se en ese caso este biocarburante sería de origen completamente renovable.

En la práctica, la reacción de transesterificación consta de tres reacciones consecutivas y reversibles en las que la molécula de triglicérido se convierte paso a paso en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada paso se consume un mol de alcohol y se libera un mol de éster, tal y como se puede observar en la Figura 4, en donde se muestra el esquema de reacción para la transesterificación con metanol (metanólisis).

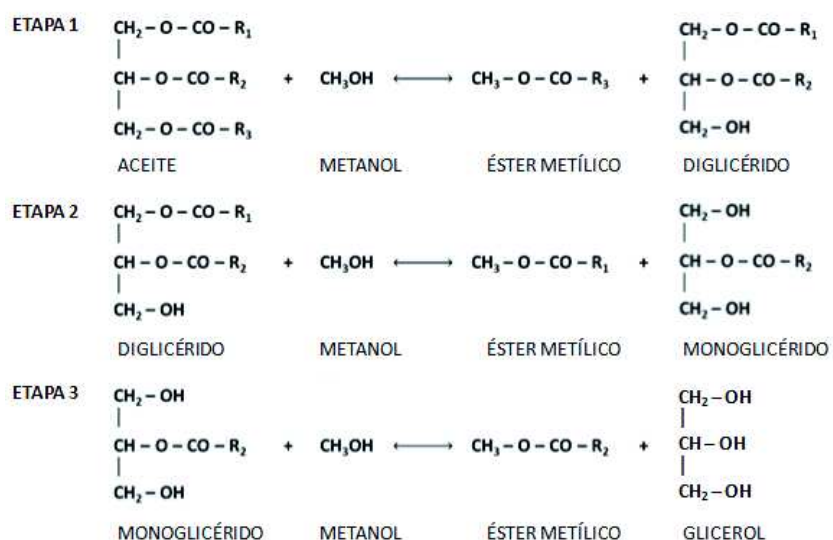


Figura 4. Esquema de reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.

Debido a que las reacciones son reversibles no es posible alcanzar la conversión de los triglicéridos completa y un rendimiento de ésteres metílicos del 100 %. Para forzar el equilibrio hacia el lado de los productos, biodiésel y glicerina, se utiliza una relación molar de metanol superior a la estequiométrica, por tanto mayor de 3:1.

Además, en la reacción de transesterificación se forman compuestos de distinto peso molecular y polaridad que se reparten en dos fases [12]:

- Fase oleosa o lipídica: compuesta mayoritariamente por triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres metílicos.
- Fase alcohólica: formada principalmente por glicerol y metanol.

El peso molecular de los productos de la reacción se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Peso molecular de los productos de la reacción.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)
Triglicéridos	873-875 g/mol
Diglicéridos	610-620 g/mol
Monoglicéridos	325-356 g/mol
Éster metílico	292-298 g/mol
Glicerol	92 g/mol
Metanol	32 g/mol

Existen dos métodos para llevar a cabo la reacción de transesterificación:

- i. En condiciones supercríticas de temperatura y presión sin emplear catalizador
- ii. Empleando un catalizador, éste puede ser naturaleza homogénea o heterogénea

La ventaja de no utilizar catalizador para llevar a cabo la reacción es la elevada pureza de los ésteres y la glicerina, libre de jabones, que se producen. Sin embargo, obtener las drásticas condiciones que llevan a cabo la transesterificación de los ácidos grasos supone un elevado gasto en consumo energético. Por esta razón, su explotación industrial ha sido inviable hasta la fecha [13]. Por ello, para obtener rendimientos a éster satisfactorios, a condiciones de

reacciones suaves, la producción de biodiésel generalmente se lleva a cabo en presencia de algún tipo de catalizador.

Generalmente en la reacción de transesterificación hay numerosas variables que tienen una influencia significativa en la conversión final de aceite y rendimiento a biodiésel. Las variables más importantes son la temperatura de reacción, la naturaleza y concentración de catalizador y la relación molar alcohol / aceite. Otras variables son el contenido en ácidos grasos libres, el contenido en agua que posea el aceite, el tipo de alcohol utilizado y el uso de cosolventes orgánicos así como la intensidad de la mezcla [2].

El biodiésel también se puede obtener por esterificación de los ácidos grasos, esta vía es mucho menos frecuente cuando se parte de aceites vegetales limpios. Sin embargo al utilizar como materia prima aceites vegetales de baja calidad (aceites de fritura usados), se requiere la realización de una etapa previa (esterificación) a la transesterificación. Estas reacciones se catalizan con sólidos ácidos.

La reacción de esterificación se puede observar en la Figura 5.

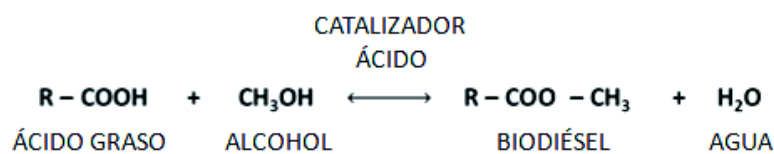


Figura 5. Reacción de esterificación

1.5 Catalizadores

Hay diversos tipos de catalizadores que pueden ser utilizados:

- Ácidos homogéneos como H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , RSO_3
- Ácidos heterogéneos como Zeolitas, Resinas Sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2
- Básicos heterogéneos, másicos como MgO , CaO o soportados como $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Básicos homogéneos como KOH , NaOH
- Enzimáticos del tipo lipasas: *Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*

De todos ellos, la catálisis alcalina es el tipo de reacción más comúnmente utilizada para la producción de biodiésel. La ventaja más importante de esta forma de catálisis sobre las reacciones catalizadas con ácido es la elevada conversión en condiciones suaves de operación en tiempos de reacción relativamente cortos (Freedman y otros 1986). Así pues, se ha estimado que bajo las mismas condiciones de temperatura y concentraciones de catalizador la metanólisis podría producirse alrededor de 4000 veces más rápida en presencia de un catalizador alcalino que usando la misma cantidad de un equivalente ácido (Formo, 1954) . Además, la catálisis básica es menos corrosiva [13].

El mayor inconveniente de la tecnología es la sensibilidad de los catalizadores básicos a los ácidos grasos libres contenidos en la materia prima. Esto significa que las reacciones de transesterificación catalizadas con álcalis trabajan de forma óptima si los aceites vegetales son de alta calidad, con un bajo contenido en ácidos. Éstos, sin embargo, son más caros que los aceites residuales. Si se produce biodiésel con materias primas de bajo coste, tales como grasas residuales con elevados contenidos en ácidos grasos libres, se requiere una etapa de esterificación con un catalizador ácido previo a la catálisis básica. Esto es debido a que las grasas residuales contienen una elevada proporción de agua y de ácidos grasos libres, éstos en presencia de un catalizador básico, producen la saponificación de los ácidos grasos consumiendo parte del catalizador y reduciendo el rendimiento del proceso.

Por otro lado los catalizadores básicos homogéneos presentan un gran inconveniente ya que no se pueden reutilizar. Además, el residuo del catalizador se tiene que extraer del éster producido, requiriendo varias etapas de lavado. También pueden conducir a una basicidad residual en el biodiésel que puede tener consecuencias como la corrosión de los motores. Por esta razón, los productos de reacción tienen que ser neutralizados y lavados con grandes cantidades de agua lo que lleva asociado de problemas tanto económicos como medioambientales. La utilización de catalizadores heterogéneos insolubles en el alcohol de transesterificación supone una simplificación importante en el refinado de los productos tanto biodiésel como glicerol, además permite reutilizar el catalizador, reduciendo así el impacto medioambiental del proceso.

Por ello se han estudiado diversos catalizadores heterogéneos que permitan simplificar la purificación del producto, ya que pueden ser recuperados por decantación o filtración. Los catalizadores alcalinos heterogéneos estudiados son carbonatos y óxidos de metales alcalinos o alcalino - térreos. Entre los catalizadores heterogéneos más analizados en la actualidad, destaca el óxido de calcio extraído del carbonato cálcico, ya que es un compuesto fácil de

obtener y de bajo coste. Además, Suppes y otros (2003) anotan que el catalizador no muestra un descenso en su actividad incluso después de algunas semanas de reutilización. Sin embargo, se puede decir que la actividad es significativamente inferior a la de los catalizadores básicos homogéneos [13].

En el presente estudio, la reacción de transesterificación se realizará con un catalizadores básico heterogéneos derivados de fuentes renovables en la línea de los estudios llevados a cabo por Chakraborty et al.,2010 con cáscaras de huevos, Boey et al., 2009 con caparazones de cangrejos y Jairam et al.,2012 de ostras, o de Birla et al.,2012 de la cáscara de los moluscos y caracoles (Birla et al.,2012) etc [14].

Las cáscaras de huevos, fuente de carbonato seleccionada en este trabajo, es un residuo agroalimentario común en todo el mundo. Los países Europeos en 2011 produjeron en torno a 10,6 millones toneladas de huevos de los cuales el 30 % se rompen durante el procesado (Agra CEAS Consulting Ltd,2008; FAO 2012). Debido a que las cáscaras representan un 11 % del total del peso del huevo (Meki et al.,2011), la producción de este residuo en Europa puede ascender a 350 mil toneladas [15]. Si éstos se utilizan para catalizar la reacción de transesterificación, se reduciría el residuo que se genera, minimizando la contaminación y disminuyendo los costes de producción [16].

La calcinación del carbonato de calcio conduce a la formación de óxido de calcio que no es miscible en el medio de reacción y por tanto puede separarse con facilidad por decantación. Es un sólido que presenta una basicidad alta y por tanto activo en la reacción de transesterificación [17-18]. No obstante, su alta basicidad le confiere baja estabilidad en su almacenamiento y manipulación ya que rápidamente se carbonata su superficie desactivándose.

El estudio se va a llevar cabo con un aceite de grado alimentario y con aceite enriquecido con ácido grasos para emular el comportamiento de un aceite de fritura. En este último se requiere una etapa de esterificación previa con un catalizador ácido previa a la transesterificación.

1.6 Objetivos

El principal objetivo de este trabajo fin de máster es el estudio de la reacción de síntesis de biodiésel centrando en el aprovechamiento de residuos procedentes de productos de la industria agroalimentaria, más concretamente:

- Desarrollo de nuevos catalizadores de transesterificación a partir de residuos como la cáscara de huevo de gallina. Con este fin, se estudiará la influencia del origen del residuo y de su procesado sobre las propiedades físico-químicas y actividad y estabilidad catalítica para la reacción de esterificación del CaO finalmente obtenido.
- Estudio de la viabilidad del proceso con distintos tipos de aceites vegetales. Se estudiará la influencia de la composición y la acidez del mismo sobre el grado de conversión, la selectividad, el rendimiento de la reacción y la estabilidad del catalizador.

1.7 Estructura del trabajo

La presente memoria se estructura en 6 capítulos. Tras éste primer capítulo de introducción y definición de los objetivos del trabajo, en el capítulo 2 se explicará el procedimiento de puesta en marcha, muestreo y monitorización de la reacción de transesterificación.

Posteriormente, en el capítulo 3 se detallará la síntesis y caracterización de catalizadores de origen renovable derivados de CaCO_3 para finalmente exponer en el capítulo 4 los resultados obtenidos en las reacciones catalizadas con estos sólidos para producir biodiésel. Por otro lado, en el capítulo 5 se detallarán los resultados obtenidos al utilizar aceites con alto índice de acidez para elaborar este biocarburante y finalmente en el último capítulo se detallarán las principales conclusiones que se pueden extraer de éste trabajo.

1.8 Bibliografía

- [1] L.E. Medina, N.A. Chávez, J. Jáuregui. Biodiésel a renewable fuel. *Grasas y aceites* **55**, (2012) 62-67.
- [2] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Mazaheri. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy* **104** (2013) 683-710.
- [3] PER 2005-2010, Plan de Energías Renovables para España 2005 - 2010, IDAE.
- [4] Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y Consejo del 23 de abril de 2009.
- [5] Protocolo de Kyoto de la conversión marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático 1998.
- [6] Consulta (1-05-2014): <http://www.geregras.es/>
- [7] Norma UNE-EN 14214:2013. Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo. AENOR, 2013.
- [8] Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDAE). Biocarburates en el transporte 2006.
- [9] I.B. Banković-Ilić, I.J. Stojković, O.S. Stamenković, V.B. Veljkovic, Y. Hung. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and Suitable Energy Reviews* **32** (2014) 238-254.
- [10] B. Murcia, L.C. Chaves, W. Rodríguez, M. Andredy, E. Rocío. Caracterización de biodiésel obtenido de aceite residual de cocina. *Colombiana de Biotecnología* **XV (1)** (2013) 61-70.
- [11] J.M. García, J.Á. García. Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol. Informe de vigilancia tecnológica. UNED 2006.
- [12] L.M. Gandía, G. Arzamendi. Técnicas Instrumentales Avanzadas de Caracterización de Alimentos. Departamento de Química Aplicada - UPNA 2014.
- [13] M. Mittelbach, C. Remschmidt. 2007. Biodiésel el manual completo. Ed. Martin Mittelbach.
- [14] L.M. Correia, R.M.A. Saboya, N.S. Campelo, C.L. Cavalcante, R.S. Vieira, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellon. Characterization of calcium oxide catalyst from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Biosource Technology* **151** (2014) 207-213.
- [15] Z. Wei, C. Xu, B. Li. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Biosource Technology* **100** (2009) 2883-2885.

- [16] M.A.R. Soares , M.M.J. Quina , R.M. Quinta-Ferreira. Co-composting of eggshell waste in self-heating reactors: Monitoring and end product quality. *Biosource Technology* **148** (2013) 293-301.
- [17] K. Urasaki, S. Takagi, T. Mukoyama, J. Christopher, K. Urasaki, S. Kato, A. Yamasaki, T. Kojima, S. Satokawa. Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. *Applied Catalysis A: General* **411–412** (2012) 44– 50.
- [18] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chemical Engineering Research and Design* (2013) en prensa.

Capítulo 2:

PROTOCOLO Y MONITORIZACIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN

Índice

2. PROTOCOLO Y MONITORIZACIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN	18
2.1. Reacciones de transesterificación: procedimiento de puesta en marcha y muestreo.....	18
2.2 Seguimiento - monitorización de la reacción.....	21
2.3 Bibliografía	35

2. PROTOCOLO Y MONITORIZACIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN

En éste capítulo se detalla cómo se llevaron a cabo las reacciones de transesterificación para la obtención de biodiésel, así como las técnicas analíticas empleadas para la monitorización de las mismas.

2.1. Reacciones de transesterificación: procedimiento de puesta en marcha y muestreo

En las reacciones que se realizaron para determinar la posible influencia de distintas variables en la actividad catalítica se utilizó como fuente de triglicéridos aceite de girasol refinado de la marca comercial Urzante. Para estudiar el efecto de la composición de ácidos grasos se emplearon además otros aceites vegetales refinados, todos ellos de calidad alimentaria, aceite de maíz de marca ASUA, aceite oliva virgen de marca Olilán y aceite de soja - girasol alto oleico de marca La Española. Finalmente para estudiar el efecto de alto contenido en ácidos grasos libres y así emular el comportamiento de un aceite de fritura se utilizó ácido linoléico con una pureza del 65 % comercializado por Sigma –Aldrich (52240-1L-F).

El alcohol utilizado en todos los casos fue metanol, de grado HPLC, comercializado por Scharlau. En cuanto a los catalizadores, se emplearon los sólidos sintetizados de origen renovable, óxido de calcio, gliceróxido de calcio y glicerolato de calcio que se detallarán en el capítulo siguiente tanto su síntesis como caracterización.

Las reacciones se han llevado a cabo atendiendo a una relación molar metanol/aceite de 6:1 a 24:1 y un contenido de catalizador del 0,25 al 4% referido a la masa de aceite. En la Tabla 1, se muestra a modo de resumen de las cantidades de reactivos utilizadas en función de la cantidad de catalizador o relación molar alcohol:aceite empleado para llevar a cabo la transesterificación de los triglicéridos contenidos en los aceites. En aquellas reacciones que sería necesaria una cantidad de catalizador muy elevada, como por ejemplo para alojar un 2% o un 4%, se ha reducido la cantidad de aceite.

Tabla 1. Cantidades de reactivos empleadas.

Ratio alcohol:aceite	(%) catalizador	Cantidad de alcohol (g)	Cantidad de aceite (g)	Cantidad de catalizador (g)
24:1	4	13	15	0.6
24:1	2	26	30	0.6
24:1	1	26	30	0.3
24:1	0.5	52	60	0.3
24:1	0.25	52	60	0.15
12:1	2	13	30	0.6
12:1	1	26	60	0.6
12:1	0.5	26	60	0.3
12:1	0.25	26	60	0.15
6:1	2	13	30	0.6
6:1	1	13	60	0.6
6:1	0.5	13	60	0.3
6:1	0.25	13	60	0.15

Las reacciones se llevaron a cabo en sistemas termostatizados dispuestos en paralelo con agitación magnética como se puede observar en la Figura 1.



Figura 1. Montaje del sistema de reacción

Cada puesto de reacción se compone de un frasco de 250 mL, que hace la función de reactor de mezcla perfecta, inmerso en agua contenida en un vaso encamisado. La temperatura de reacción se logra haciendo circular a través del encamisado un fluido caliente impulsado desde un baño termostatizado a una temperatura algo superior a la de trabajo. Todos los frascos disponen de una sonda de temperatura para asegurar una correcta temperatura de operación.

También de una cánula conectada a una válvula de tres vías para la toma de muestras. La agitación se realiza mediante agitadores magnéticos.

Con el fin de minimizar las variaciones de temperatura, se introduce en el sistema de reacción el metanol con el catalizador hasta alcanzar la temperatura de la reacción, evitando pérdidas de metanol por evaporación. Por otra parte, el aceite se precalienta en placas calefactoras para posteriormente añadirlo sobre el metanol y el catalizador, iniciándose de esta manera la reacción.

En aquellos estudios que se adiciona ácido linoléico para emular un aceite de fritura se lleva a cabo una etapa de esterificación previa empleando como catalizador ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Una vez completada la reacción de esterificación, es necesario retirar el ácido sulfúrico que se añadió como catalizador para ello, el medio de reacción se separa por centrifugación en las dos fases constituyentes del sistema, la fase lipídica y la alcohólica. La fase alcohólica se desecha, mientras que la fase lipídica se somete a lavados con agua en un embudo de decantación hasta que el pH sea igual a 7, habitualmente 3 lavados son suficientes para neutralizar el sistema. La fase lipídica se recoge para poder realizar posteriormente la reacción de transesterificación. El protocolo en estos casos se referirá de forma específica cuando se presenten estos sistemas.

Durante la reacción de transesterificación, se van extrayendo muestras homogéneas (~0.5 g). Cabe destacar, que la toma de muestras se debe realizar con cuidado, ya que debe ser homogénea y evitando que se produzca la separación de fases en la cánula de aspiración.

A continuación, se añade aproximadamente 1.5 mL de tetrahidrofurano (THF) de grado HPLC para diluir la muestra y se pueda frenar la reacción. El catalizador de naturaleza sólida se separa por centrifugación (5 min a 13300 rpm).

Finalmente, una vez centrifugadas las muestras, se introducen en unos viales de mayor tamaño y se vuelven a diluir con 5 mL de THF. Éstas ya se encuentran preparadas para poder analizarlas por cromatografía líquida de exclusión por tamaño (SEC).

Con respecto a las muestras que se van a analizar por cromatografía gaseosa, GC, una vez extraídas y sin solubilizarlas en THF, se someten a centrifugación para separar las fases. La fase lipídica se diluye en 5 mL de heptano y ya se encuentra preparada para el análisis de GC.

2.2 Seguimiento - monitorización de la reacción

Como se refirió en el capítulo de introducción, la transesterificación está compuesta por tres reacciones reversibles por lo que no se alcanza la conversión completa de aceite a biodiésel. Resulta interesante cuantificar los productos intermedios que se producen, monoglicéridos y diglicéridos, así como los productos finales, biodiésel y glicerina.

Se han empleado distintas técnicas analíticas con diferente grado de sofisticación. Por un lado, se empleó la medición del índice de refracción y por otro técnicas cromatográficas tanto en fase líquida como gaseosa.

Refractometría

El índice de refracción es una propiedad óptica característica de las sustancias. La refracción de la luz consiste en el cambio de dirección de un rayo luminoso cuando la luz pasa de un medio a otro. El ángulo refractado depende del índice de refracción de los medios por los que se transmite la luz. En la Figura 2 A se muestra la fotografía de la incidencia de un haz de luz en un prisma instalado sobre un goniómetro. Se aprecia como parte de él se refleja (60°) y también el haz se transmite refractado (-32°).

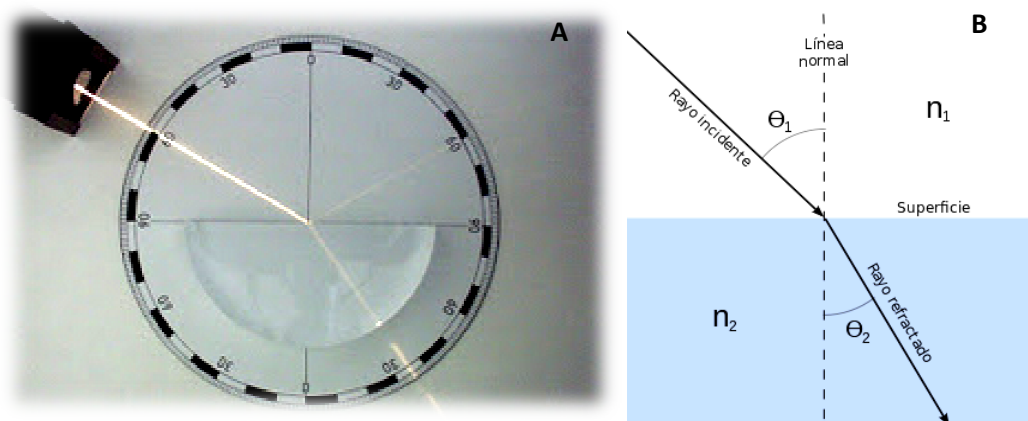


Figura 2. Refracción de la luz.

Esta refracción es consecuencia de la diferente velocidad de transmisión de la luz en los medios. Así, el índice de refracción en un líquido (n_D) se define como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío, c , y la velocidad de la luz en el medio, v :

$$n_D = \frac{c}{v}$$

Su medida se ha convertido en una herramienta ampliamente utilizada en diferentes aplicaciones dentro de la industria del petróleo, aceites y grasas, pinturas, farmacéutica, alimentaria, cosmética, química y azucarera. Sin embargo, una de las limitaciones que posee esta técnica es que la muestra no debe ser opaca. Por ello, no se pudo medir el índice de refracción en un emulsión como es el medio de reacción sino que se podrá determinar en cada fase. Las muestras de biodiésel son centrifugadas sin una dilución previa, para separar la fase lipídica y alcohólica. Una pequeña cantidad de cada fase se coloca sobre el prisma del refractómetro COMECTA Mod. NR151 (Figura 3) y se obtiene el valor.



Figura 3. Refractómetro digital.

En la Tabla 2 se exponen los índices de refracción de los compuestos de partida (aceite o metanol) y de los productos obtenidos (biodiésel y glicerol).

Tabla 2. Índice de refracción de los distintos compuestos.

Compuesto	n_D^{20}
Metanol	1.330
Aceite	1.4728
Biodiésel	1.4570
Glicerol	1.4726

Se puede observar que la diferencia en el índice de refracción de los compuestos de la fase alcohólica es mayor, por lo tanto es más sencillo realizar el seguimiento de la reacción en esta fase. Experimentalmente se encuentra que a medida que avanza la reacción y se produce glicerina, el n_D de esta fase aumenta. Por el contrario el n_D de la fase lipídica disminuye como se puede apreciar en la Figura 4.

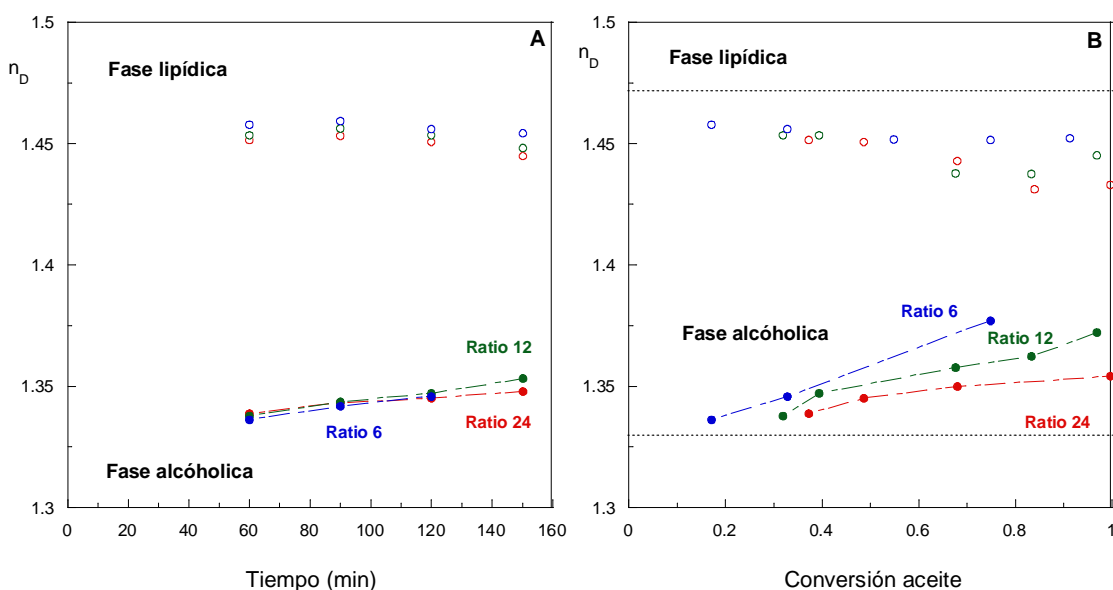


Figura 4. A. Índice de refracción de las distintas fases a lo largo de la reacción. B. Índice de refracción relacionado con la conversión a ésteres metílicos.

Esta técnica permite observar si la reacción ha comenzado o la velocidad a la que transcurre. En la Figura 4 A se puede apreciar que conforme avanza la reacción aumenta el índice de refracción, esto es debido a que hay más glicerol, cuyo índice de refracción es mayor que el del metanol. Por otro lado, la fase lipídica está formada por ésteres metílicos y aceite. El índice de refracción de los ésteres metílicos es menor que la del aceite, por ello este índice disminuye conforme avanza la reacción.

Además se puede relacionar indirectamente el índice de refracción con la conversión a ésteres metílicos (Figura 4B). La técnica es más sensible en la fase alcohólica y con relaciones metanol/aceite bajas, ya que la glicerina que se forma al estar en mayor concentración produce una variación del índice mayor. El inconveniente que presenta esta técnica es que no proporciona información sobre los productos intermedios que se forman, por ello se decidió utilizar la cromatografía líquida por exclusión de tamaños SEC de forma general y esta técnica como monitorización rápida de cuando se inicia y se detiene la reacción.

Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

Para el seguimiento de las reacciones de transesterificación y esterificación se ha empleado un equipo de cromatografía líquida dotado de unas columnas cromatográficas que realizan la separación en base a los diferentes tamaños de las moléculas (SEC, Size Exclusion Chromatography). Esta técnica también se puede denominar cromatografía de permeación en gel o exclusión molecular.

Los rellenos de las columnas están constituidas por pequeñas partículas poliméricas que contienen una red de poros en las que se puede difundir las moléculas de soluto y disolvente. La base de la separación es la capacidad del soluto para penetrar en los poros de la fase estacionaria. Las moléculas con un tamaño significativamente menor que el de los poros atraviesan la columna entera sin ser retenidos, las moléculas de tamaño intermedio traspasan solo parte de los poros y se ven excluidos de otros y las moléculas grandes son excluidas totalmente [1].

Mediante la técnica es posible realizar un análisis cualitativo de los diferentes compuestos, identificando los picos del cromatograma, y también llevar a cabo la cuantificación de los mismos.

En este estudio se utilizó una fase móvil de naturaleza orgánica, THF de grado HPLC. El equipo utilizado es el que se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Equipo SEC: 1. Bomba. 2. Inyector manual. 3. Sistema de columnas en serie. 4. Detector de índice de refracción diferencial. 5. detector dual Viscotec.

Como se puede observar en la Figura 5, este equipo consta de las siguientes partes:

- Bomba
- Inyector manual
- Sistema de tres columnas SEC colocadas en serie
- Detector de índice de refracción diferencial
- Detector Dual de viscosimetría

Se utilizó una configuración de tres columnas Styragel[®] (Waters) de 300 mm de longitud y 7,8 mm de diámetro, en serie: una HR 0,5, una HR 1 y una HR 2. Este tipo de columnas están empaquetadas con partículas de 5 μm y 500 y 100 Å de tamaño de poro, respectivamente y están protegidas con una precolumna.

Para la adquisición de los datos y su posterior análisis se utiliza el software TriSEC[®] GPC. Como se citó anteriormente, como fase móvil se empleó THF de grado HPLC (Scharlau) con un flujo de 1,0 mL/min. El volumen de inyección de la muestra fue de 20 μL , a temperatura ambiente. Las muestras fueron previamente filtradas con filtros de membrana de PTFE de 0,22 μm .

El análisis de cada muestra alcanza los 33 min. Tras este periodo de tiempo, el cromatógrafo está listo para empezar un nuevo análisis sin que ni la temperatura de la columna ni el flujo hayan cambiado.

El detector utilizado es de refractometría diferencial. Su funcionamiento se basa en el fenómeno que ocurre cuando un haz luminoso pasa a través de una célula que contiene dos compartimentos, uno de los cuales se rellena solo con una fase móvil pura (referencia o blanco) y el otro con el eluyente que sale de la columna una vez que ha atravesado el sistema. La diferencia de los índices de refracción entre los dos líquidos se debe a un desplazamiento angular del haz refractado, que se traduce en una señal de voltaje que se registra (Figura 6)[1].

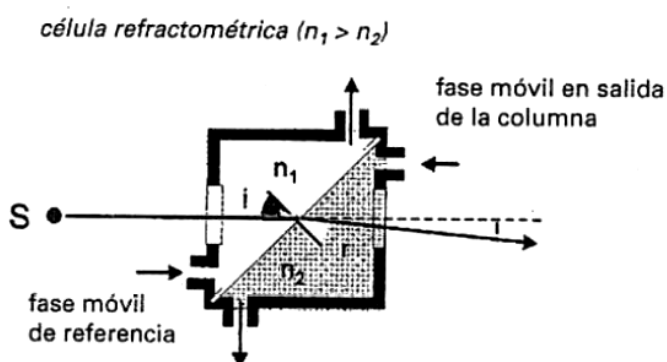


Figura 6. Esquema de funcionamiento del detector de refractometría diferencial, RID [1].

El SEC es el método que más se utiliza en la separación y caracterización de sustancias de alto peso molecular. El inconveniente de esta técnica es que las columnas no poseen una distribución de tamaño de poro homogénea y por lo tanto no son capaces de separar especies moleculares con un peso molecular similar. Estas se detectan como un único pico, por ello la

separación de distintos compuestos incluidos en la categoría lipídica no es posible con esta técnica.

En la Figura 7 se puede observar los picos cromatográficos para cada clase de compuesto que se obtienen con esta técnica: triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ésteres metílicos, glicerol y metanol. El metanol es detectado como un pico negativo, esto se debe a que su índice de refracción es menor que el de la fase móvil ($n_{\text{DTHF}}=1.408$) mientras que el resto de compuestos presenta un valor mayor.

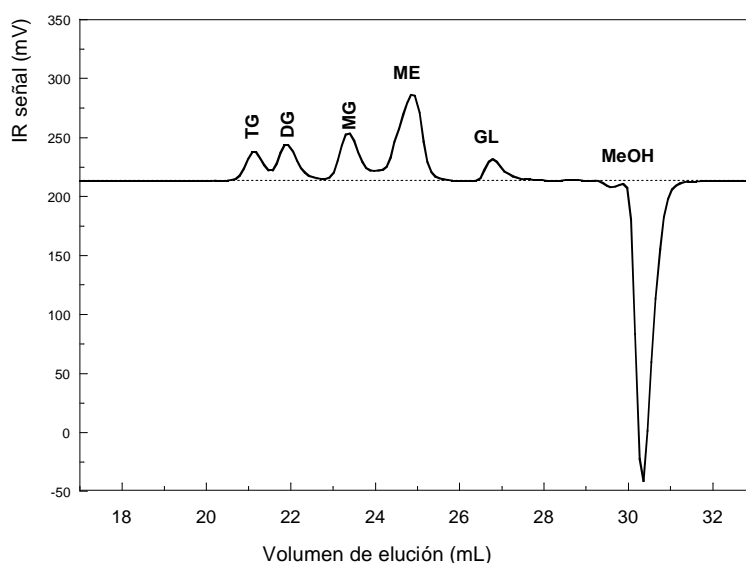


Figura 7. Cromatograma SEC de una muestra de reacción de transesterificación; TG: Triglicéridos; DG: Diglicéridos; MG: Monoglicéridos; ME: Ésteres metílicos o biodiésel; GL: Glicerol.

En la Figura 8 se puede observar un cromatograma de una muestra de reacción donde se han incluido ácidos grasos libres, éstos aparecen entre los monoglicéridos y los ésteres metílicos pero sin resolverse completamente. Es una molécula de tamaño parecido a la de los ésteres pero debido a su mayor polaridad interacciona menos con la fase estacionaria que componen las columnas (Poliestireno/polidivinilbenceno) y eluyen un poco antes.

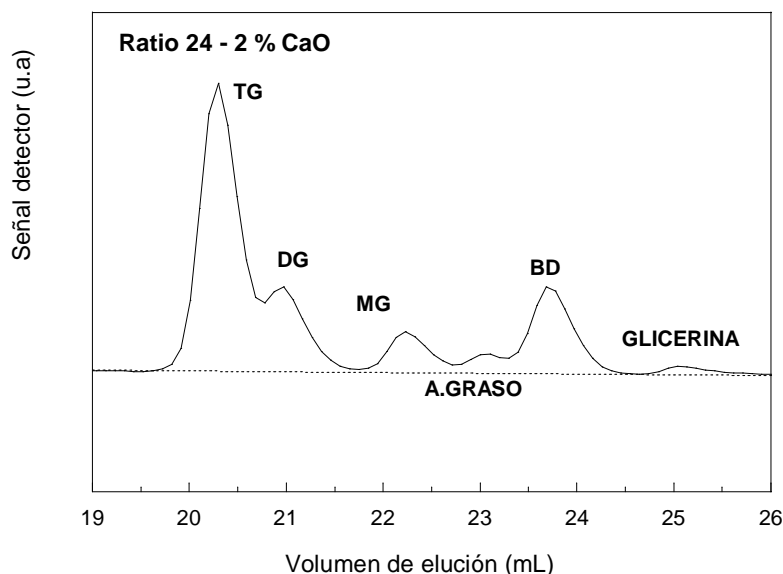


Figura 8. Cromatograma SEC de una muestra de reacción de transesterificación de aceite con ácido graso; TG: Triglicéridos; DG: Diglicéridos; MG: Monoglicéridos; BD: Ésteres metílicos; GL: Glicerol.

Con esta información y los calibrados correspondientes se puede calcular el número de moles de cada compuesto presente en el medio de reacción.

Finalmente, para sistematizar todos los cálculos se ha utilizado una aplicación editada en Fortran que trata los datos de áreas y diluciones de cada muestra y así calcula de forma sistemática la conversión de aceite y las selectividades y rendimientos de cada producto. Dado que por cada reacción se toman aproximadamente 5 muestras de control, el volumen de datos que se genera es elevado, por lo que este programa permite agilizar la gestión de los mismos.

En la Figura 9 se puede observar que a medida que la reacción avanza se van consumiendo los triglicéridos, produciendo diglicéridos y estos pasan a monoglicéridos para finalmente obtener ésteres metílicos y glicerina. Analizando el cromatograma se puede apreciar que a la media hora la conversión a ésteres metílicos es baja debido a que la señal de triglicéridos es elevada. Sin embargo, se puede apreciar como a las dos horas de reacción apenas quedan triglicéridos y diglicéridos, ya que se han convertido a ésteres metílicos. Esta técnica permite conocer al analista cuando se inicia, como transcurre y cuando finaliza la reacción de transesterificación. Con la información obtenida en los cromatogramas se puede calcular la conversión del aceite. Las áreas de los compuestos que se obtienen se integran, posteriormente estos datos se introducen en el software Fortran y se obtiene la conversión del aceite.

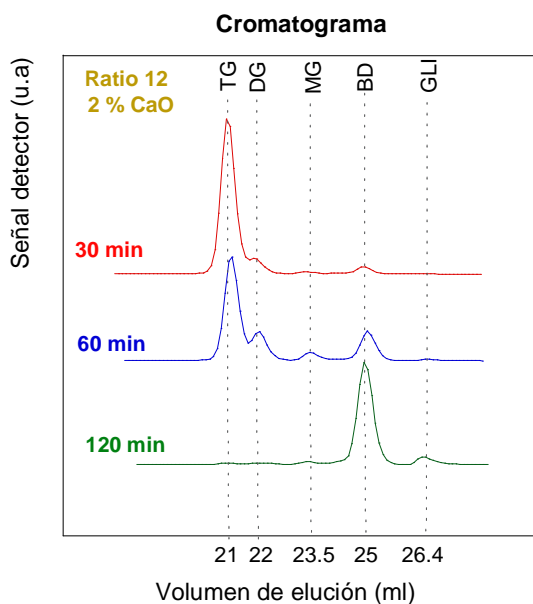


Figura 9. Cromatogramas obtenidos por SEC . Muestras de una reacción con una proporción molar 12:1 (distintos tiempos). TG-triglicéridos, DG-diglicéridos, MG-monoglicéridos, BD-biodiésel, Gli-Glicerina.

El inconveniente de esta técnica es que no permite obtener la composición de los aceites vegetales, por ello se utilizó la cromatografía gaseosa con un detector FID.

Cromatografía gaseosa, GC - FID

Para conocer la distinta composición en ácidos grasos de los aceites se utilizó la cromatografía gaseosa con un detector FID.

En cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de la columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil gaseosa. La fase móvil en cromatografía de gases es un gas inerte, es decir, no interacciona con las moléculas de analito, sólo las transporta a través de la fase estacionaria.

Un cromatógrafo de gases consta de sistema de suministro de fase móvil, sistema de inyección de muestra, columna cromatográfica situada en horno termostático y detector.

Los gases más usados son helio, argón, nitrógeno e hidrógeno. El gas suele venir determinado por el tipo de detector que se va a emplear. Con el suministro de gas portador van asociados reguladores de presión, manómetros y medidores de flujo. En este estudio el gas utilizado fue helio.

Para que la separación sea eficaz es necesario un sistema que permita la introducción de una muestra de forma rápida. La introducción de muestras grandes o demasiados lentamente provoca la aparición de bandas anchas lo que se traduce en una resolución pobre. El método más sencillo de introducción de la muestra es el empleo de una microjeringa. Existe una gran variedad de disolventes que se pueden utilizar para preparar las muestras, en este caso se utilizó heptano.

La muestra se inyecta a través de un tapón de goma (septum) en una cámara de vaporización situada en la cabeza de la columna. La temperatura de esta cámara está a unos 50 grados centígrados por encima de la temperatura de volatilización del componente menos volátil de la muestra.

El volumen de muestra inyectado es de unos pocos microlitros. Las columnas denominadas capilares necesitan mucha menor cantidad de muestra, por ello suele usarse un divisor de muestra, que permite pasar a la columna sólo una pequeña fracción del volumen inyectado desechando el resto. En este estudio el inyector utilizado fue manual, la temperatura de la cámara del inyector fue de 250 °C.

En la columna se va a producir la separación de los analitos, existen dos tipos, la columnas empaquetadas (o de relleno) y las capilares. Las capilares que son más estrechas (0.2-0.5 mm) y suelen ser mucho más largas, de 10 a 100 m y presentan mucha mejor resolución, mayor sensibilidad y necesitan menor tiempo de análisis [1]. Para realizar el análisis de las muestras en el presente proyecto se utilizó dos tipos de columna capilar:

- i. Columna capilar, recubierta con fase estacionaria de polietilenglicol (Carbowax 20 M), con una longitud de 30 metros, diámetro interno 0,25 mm y espesor de película 0.25 μ m. Esta columna es la que determina la norma UNE-EN 14103 [2] del 2011 para identificar y cuantificar los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES). Además es posible cuantificar los ácidos grasos realizando una derivatización de los mismos.
- ii. Columna semicapilar recubierta con una fase estacionaria de dimetilpolisiloxano. HP1-30 m x 0.32 mm de diámetro; 0.25 μ espesor 19091Z-413: es una columna general, tiene buena resolución para alcoholes de bajo peso molecular. En este estudio se utilizó ya que separa los ácidos grasos y los ésteres metílicos.

Éstas dos columnas capilares poseen distinta polaridad. La primera con una fase estacionaria polar de polietilenglicol, PEG y la segunda con fase estacionaria más apolar de

polidimetilsiloxano, PDMS. En la Figura 10 se puede apreciar la estructura química de las dos fases estacionarias empleadas.

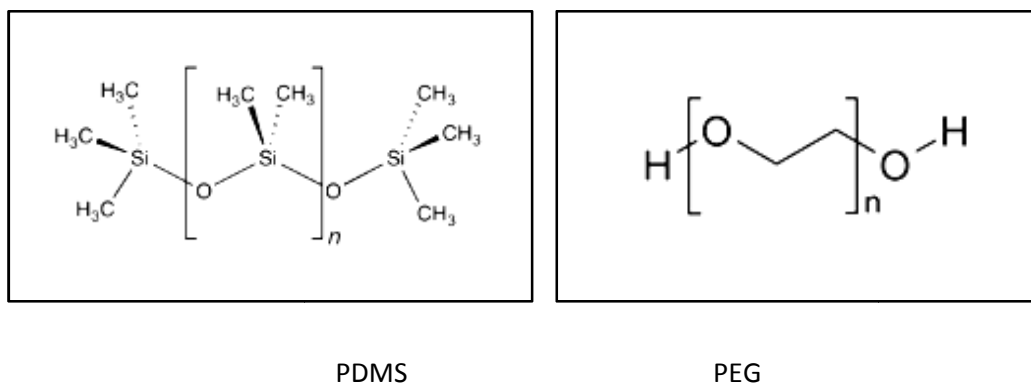


Figura 10: Estructuras químicas de las dos fases estacionarias empleadas.

La columna cromatográfica se encuentra en el interior de un horno termostatzado, ya que la temperatura es una variable crucial en las separaciones por cromatografía de gases. La temperatura afecta al equilibrio de distribución de los analitos entre la fase móvil y estacionaria. Cuando se aumenta la temperatura de la columna se acelera la elución. La temperatura óptima reflejará un equilibrio entre la consecución de la resolución necesaria y la velocidad de la separación. Puede trabajarse a temperatura constante (isotérmicamente) o con programación de temperaturas (en gradiente o rampa de temperatura). Esta última modalidad permite separar grupos de compuestos con volatilidad muy variada en periodos de tiempo más breves.

El detector es el sistema encargado de poner de manifiesto la presencia de solutos que salen de la columna cromatográfica. Hay una gran variedad de detectores pero en este estudio se utilizó el detector de ionización de llama (FID). La respuesta el detector se debe a la combustión de los compuestos orgánicos en una llama de aire - hidrógeno. Los compuestos orgánicos al quemarse producen iones y electrones, que pueden conducirla corriente eléctrica. Se mide la intensidad de corriente entre dos electrodos situados a los lados de la llama.

En resumen, en la Figura 11 se muestra un esquema del proceso analítico.

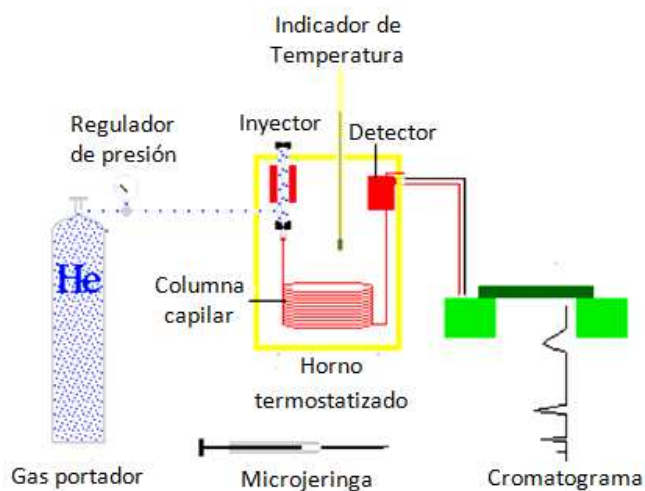


Figura 11. Esquema del procedimiento analítico por GC-FID.

Se inyecta aproximadamente 1 μL de la muestra (fase lipídica diluida en heptano) en el inyector, dónde se vaporiza. La temperatura de la cámara del inyector se encontraba a 250 $^{\circ}\text{C}$ y posteriormente un pequeño caudal de muestra pasa a la columna capilar (relación de *Split* de 100), ya que si se introduce una cantidad de muestra grande las columnas se pueden saturar. La muestra es arrastrada por helio hasta la columna capilar donde se produce la separación de los compuestos.

El análisis cuantitativo empleado se basó en la comparación del área de los picos del analito en la muestra con el área de los picos de estándares de concentración conocida de esta sustancia. En este estudio como patrón interno se utilizó heptadecanoato (0.5g/50 mL de heptano).

En este trabajo se inició el estudio con una columna de polietilenglicol recomendada para el análisis de ésteres metílicos que se disponía en el grupo. El método empleado para separar estos compuestos dura 8 min a 200 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, los ácidos grasos libres son muy afines a la fase estacionaria de polietilenglicol y quedan retenidos en ella excesivamente. Por esta razón, se realizó un procedimiento de derivatización de los ácidos grasos y se llegó a la conclusión de que la cantidad de los reactivos (Piridina y BSTFA) utilizados, así como el tiempo juegan un papel muy importante en la derivatización de los mismos.

Tras varios experimentos para optimizar la derivatización como cuadruplicar la cantidad de piridina y BSTFA respecto a la muestra añadida o aumentar el tiempo de derivatización hasta 1 h y 60 $^{\circ}\text{C}$, se encontró que era posible aunque muy delicado, derivatizar completamente todos los ácidos grasos libres.

En la Figura 12 se puede observar un cromatograma de los ésteres metílicos del aceite de girasol y de una muestra de ácido graso libre derivatizado, dónde se puede comprobar que los ácidos grasos mayoritarios adicionados corresponden al ácido palmítico, oleico y linoléico. Además se puede observar como los tiempo de retención de los diferentes compuestos (ésteres metílicos y ácidos grasos derivatizados) son ligeramente diferentes pero no se resuelven suficientemente.

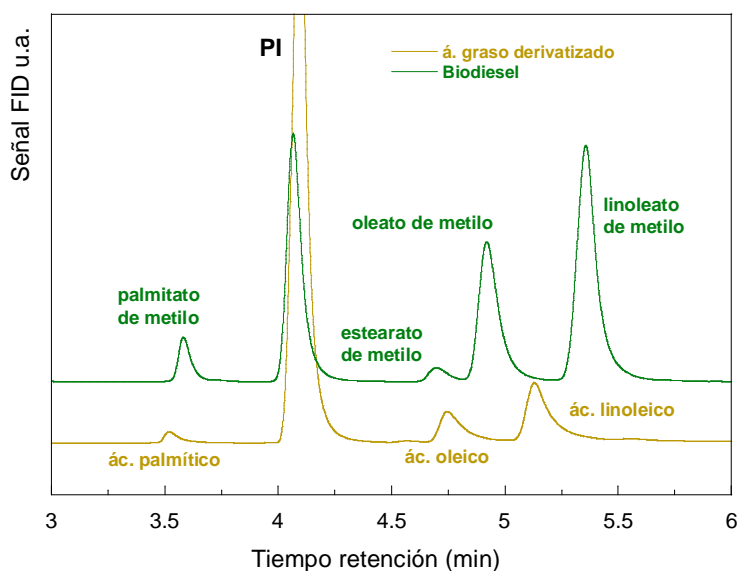


Figura 12. Cromatograma de los ésteres metílicos del aceite de girasol y los ésteres metílicos del ácido graso derivatizado.

Se utilizó una nueva columna semicapilar con fase estacionaria de dimetilpolisiloxano. Para utilizar esta nueva columna semicapilar se realizaron varias pruebas a distintas temperaturas, con gradiente de temperaturas y distintos caudales de muestra. Finalmente se decidió que con un método isoterma a 190 °C durante 10 min se alcanzaba una adecuada separación.

La Figura 13 muestra la diferencia de comportamiento en la elución de los compuestos frente a la de PEG. En este caso al ser una columna apolar los compuestos de mayor polaridad eluyen en primer lugar y posteriormente los de menor polaridad.

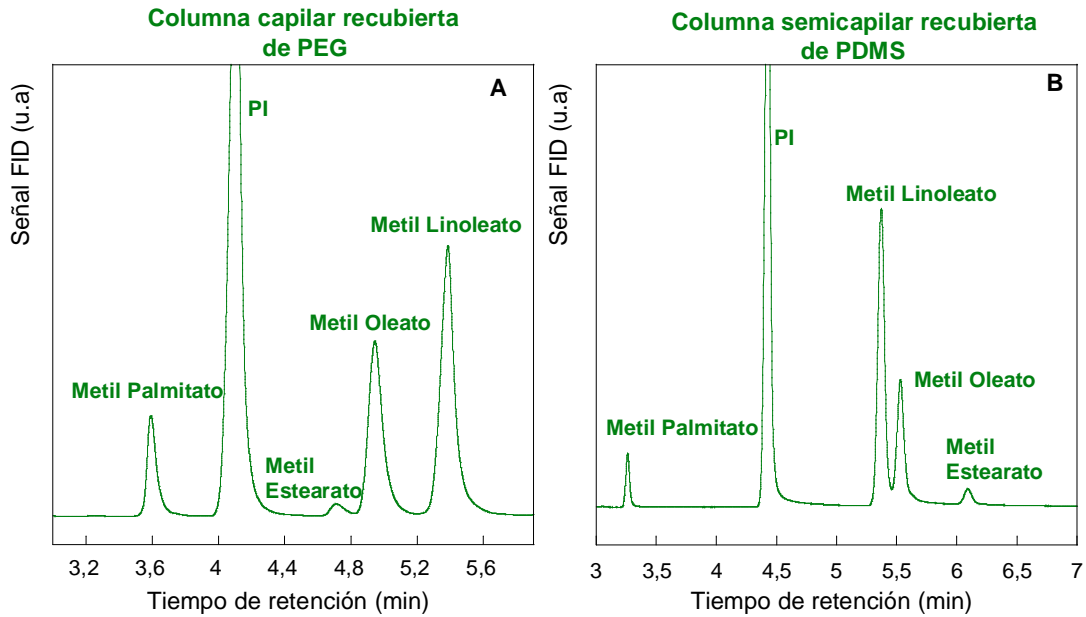


Figura 13. Cromatogramas de ésteres metílicos analizados con distintas columnas cromatograficas.

Por otro lado, la columna con fase estacionaria más apolar de polidimetilsiloxano, PDMS permite la separación de los ácidos grasos. La Figura 14 muestra la elución de éstos. El ácido palmítico es el primero en eluir, seguido del ácido oleico y linoléico cuyo tiempo de retención es prácticamente el mismo (2,7-2,75 min) en unas condiciones de análisis de 215 °C y un split de 100. Por último, el ácido esteárico eluye a los 2,93 minutos.

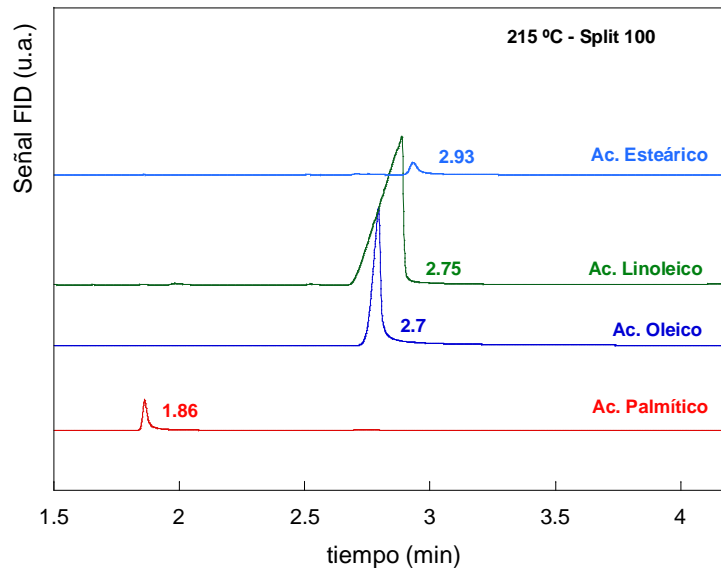


Figura 14. Cromatograma ácidos grasos obtenido mediante GC-FID.

Además, en la Figura 15 se puede observar como la columna semicapilar con fase estacionaria de dimetilpolisiloxano permite analizar una muestra que contiene ácidos grasos y ésteres metílicos. Primero eluyen los ésteres metílicos y posteriormente los ácidos grasos.

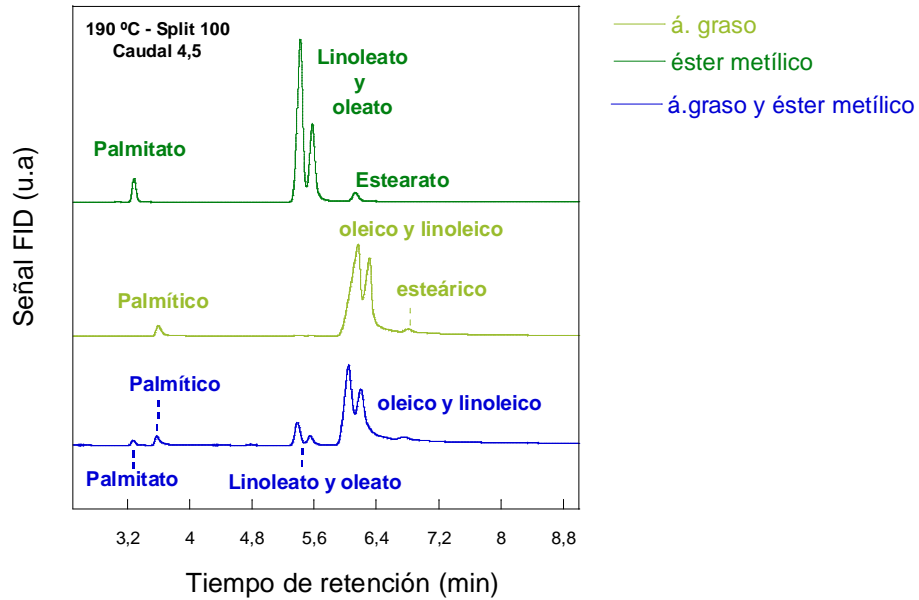


Figura 15. Cromatograma de ésteres metílicos y ácidos grasos utilizando la columna semicapilar con fase estacionaria de dimetilpolisiloxano

2.3 Bibliografía

- [1] F. Rouessac y A. Rouessac 2003. Análisis Químico: Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas. Ed. Mc Graw-Hill.
- [2] UNE-EN 14103 : 2011 Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico del ácido linolénico.

Capítulo 3:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES DE ORIGEN
RENOVABLE

Índice

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE ORIGEN RENOVABLE.....	36
3.1 Síntesis de sólidos activos derivados de CaCO_3	36
3.2 Caracterización de sólidos activos derivados de CaCO_3	39
3.3 Estabilidad de catalizadores. Ensayos de recuperación	46
3.4 Bibliografía	50

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE ORIGEN RENOVABLE.

Uno de los objetivos de este trabajo es encontrar catalizadores heterogéneos de origen renovable que cumplan los requisitos necesarios para poder producir biodiésel y que permitan evitar la utilización de catalizadores básicos homogéneos convencionales que presentan inconvenientes muy serios tal y como se ha referido en el capítulo de introducción. Los sólidos que se van a desarrollar además de ofrecer las ventajas propias de los catalizadores heterogéneos suponen una importante valorización de un residuo agroalimentario de gran volumen de generación como son las cáscaras de huevos.

En este capítulo, se detallará la síntesis de los siguientes compuestos sólidos, derivados del carbonato cálcico presente en las cáscaras de huevos:

- i) óxido de calcio
- ii) glicerolato de calcio
- iii) gliceróxido de calcio

También se presentarán los métodos de caracterización de sus propiedades básicas y texturales empleados.

3.1 Síntesis de sólidos activos derivados de CaCO_3

El primer paso fue seleccionar cáscaras de huevo de distinta procedencia.

- 1) Huevos de gallina de marca Lizarraga etiquetados como Grandes L Cat 63/73 g adquiridos en una gran superficie local.
- 2) Huevos camperos de gallina de la empresa Avícola Navarra S.L (Matines) etiquetados como M y L.
- 3) Huevos de codorniz de la empresa Villagrasa S.L.

Tras la adquisición en mercados locales y grandes superficies de los huevos, se pelaron cuidando de separar la membrana externa. Posteriormente se introdujeron las cáscaras a un vaso de precipitados con agua destilada para lavarlas y tras esta etapa, se realizó un secado a 100 °C durante 18 - 22 horas. Una vez éstos secos se molieron utilizando un mortero de ágata y se clasificaron en fracciones en función de su tamaño empleando tamices de acero con luz de malla entre 50 y 300 μm .

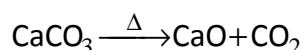
En la Figura 1 se recogen algunas fotografías que ilustran el proceso de obtención del carbonato cálcico, CaCO_3 , de origen renovable.



Figura 1. Preparación del catalizador a partir de cáscaras de huevos de gallina.

En trabajos previos del grupo, no se encontraron diferencias significativas de actividad catalítica de las diferentes fracciones, por lo que se decidió emplear la fracción de 200-300 μm que es la mayor porque ésta es la más fácil de manipular. Las fracciones más finas durante la calcinación se quedan adheridas a la pared de los crisoles y la manipulación rápida es más complicada. Un procesado similar se realizó con las otras dos materias primas (huevos camperos y de codorniz).

Para la obtención del óxido de calcio, CaO , es necesario la calcinación del CaCO_3 .



Obsérvese que la calcinación lleva acompañada una pérdida importante de masa de los sólidos, en torno al 44%, ya que el peso molecular del carbonato es 100 g/mol y el del CO_2 , 44 g/mol.

La calcinación se llevó a cabo en atmósfera abierta. El equipo de calcinación se programó para que alcanzase 850 $^{\circ}\text{C}$ en 3h, y se mantuviese a esta temperatura durante otras 3h [1]. El catalizador se enfrió levemente para su extracción pero nunca a una temperatura menor a 350 $^{\circ}\text{C}$, ya que a esta temperatura los procesos de carbonatación son muy importantes [2]. Hay que indicar que en la etapa de calcinación de las cáscaras de huevo se detectó el clásico olor a compuestos derivados de azufre que se asociaron a compuestos proteicos presentes en la

membrana externa. En la Figura 2 se puede observar la cáscara de huevo antes de introducirla en la mufla CaCO_3 y el CaO obtenido tras la calcinación. Se puede apreciar que la granulometría, color y textura de ambas muestras es muy diferente, la cáscara triturada es un sólido amarillento y de grano grueso mientras que el sólido calcinado es blanco y muy fino.



Figura 2. Cáscara de huevo antes y después de la calcinación.

Este sólido, CaO se ha empleado como catalizador de la reacción de síntesis de biodiésel y como reactivo precursor de gliceróxido sólido. Para la síntesis del gliceróxido de calcio y del glicerolato de calcio se partió del óxido de calcio obtenido de las cáscaras de huevos .

El gliceróxido de calcio fue sintetizado por a partir de 10 g de glicerina, 3 g de CaO y 40 g de metanol en una proporción similar a la de una reacción de transesterificación a 60 °C durante 2h. La reacción se siguió mediante cromatografía líquida de exclusión de tamaño o de permeación en gel, GPC-SEC. El sólido obtenido se purificó por tratamiento con THF y se almacenó para su posterior utilización. El gliceróxido obtenido presenta un difractograma de rayos X, DRX, similar al sólido que se recupera tras un primer ciclo de reacción con CaO , como se explicará más adelante.

Para llevar a cabo la síntesis del glicerolato de calcio, se calcinó 11 y 10 g de CaCO_3 en dos crisoles, y se obtuvieron en torno a 6 y 5,5 g de CaO . El compuesto extraído de la mufla se trató con 150 g de agua destilada en sendos botes y se mantuvo en agitación durante 6 h produciéndose en una reacción exotérmica, hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , que se separó del excedente de agua por filtración. En un reactor Parr autoclave 4843 provisto de agitación

mecánica que se puede observar en la Figura 3 B se sintetizó el glicerolato de calcio, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$, siguiendo el método de Taylor et al 1992 [3].



Figura 3. A. Mezcla de hidróxido de calcio y glicerina en el reactor. B. Reactor a presión. 1. Controlador 2. Manta calefactora. 3. Reactor. 4. Válvulas. 5. Manómetro

Para ello primero introdujo en el reactor 8 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un exceso de glicerina en torno a 80 g y se mantuvo a $180\text{ }^\circ\text{C}$ y presión autógena durante 2 horas.

Finalmente, se dejó enfriar y se filtró el sólido, como se puede observar en la Figura 4. Así, se pudo sintetizar otro tipo de catalizador básico heterogéneo de origen renovable, el proceso es más costoso, pero como se verá en el capítulo de resultados, presenta una mayor estabilidad que el gliceróxido de calcio.



Figura 4. Proceso de enfriamiento y filtrado del glicerolato de calcio obtenido de una fuente renovable.

3.2 Caracterización de sólidos activos derivados de CaCO_3

Para caracterizar las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se utilizó la técnica de adsorción - desorción de nitrógeno. Además para conocer la composición química de los

Los mismos se utilizó la técnica de difracción por rayos X, los análisis fueron realizados por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Por último, se estudio la basicidad de manera cualitativa mediante los indicadores Hammett. A continuación se refieren los detalles más importantes de estas caracterizaciones.

Adsorción de N₂

La superficie específica es un parámetro determinante de la mayoría de los catalizadores heterogéneos. El método más utilizado para determinar la superficie de materiales sólidos porosos es el de Brunauer-Emmett- Teller (BET) y consiste en la cantidad de gas (en este caso nitrógeno) que es capaz de absorber el sólido, necesario para formar una monocapa. A una misma temperatura la cantidad de gas adsorbido por un compuesto varía al hacerlo la presión relativa en fase gas. La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Cada material da lugar a una isoterma de adsorción característica cuya forma depende de su forma y del tamaño de sus poros:

- Microporos : diámetro < 15 Å
- Mesoporos: 15 Å < diámetro < 200 Å
- Macroporos: diámetro > 200 Å

La obtención de la isoterma de adsorción se llevó a cabo en un analizador volumétrico automático de adsorción comercial, GEMINI de Micromeritics (Figura 5).

Antes de efectuar la medida de adsorción, las muestras se desgasificaron a 80 °C y presión atmosférica. Esta operación se realiza haciendo fluir una corriente de N₂ sobre la muestra. Posteriormente se realiza el experimento de adsorción y desorción a temperatura del N₂ líquido (-196 °C). La adsorción del N₂ sobre la muestra provoca una diferencia de presión entre el tubo de referencia y el de medida que se registra y monitoriza por el software acoplado al detector del equipo.



Figura 5. Equipo de adsorción- Desorción. Gemini, Micromeritics.

Las superficies específicas se calcularon mediante la ecuación BET obtenida a partir de cinco datos de adsorción tomados a presiones relativas por debajo de 0,2 Pa. El volumen específico de los poros se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0,99 Pa. El diámetro de poro medio se derivó de las distribuciones de volumen de poro calculadas mediante el método BJH[4].

En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos. Se puede observar que tanto las cáscaras de huevo como los catalizadores sintetizados presentan una baja superficie BET y un bajo volumen de poro. Esto significa que los sólidos son poco porosos y que la superficie específica corresponde básicamente a la superficie externa de los gránulos.

Tabla 1. Superficie BET de la cáscara de huevo y de los sólidos sintetizados.

Muestra	S_{BET} (cm ² /g)		Volumen poro (cm ³ /g)	
	Sin calcinar	Calcinado	Sin calcinar	Calcinado
Huevos comerciales	6	4	0.005	0.005
Huevos camperos	1	3	0.001	0.005
Huevos codorniz	2	4	0.002	0.006
Gliceróxido de Calcio	4	-	0.008	-
Glicerolato de calcio	2	-	0.001	-

Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite identificar los compuestos cristalinos presentes en una muestra. Se basa en una radiación electromagnética de corta longitud de onda y elevada energía que difracta en los planos cristalinos [5-6].

Los compuestos químicos cristalinos presentan un diagrama de difracción característico lo que hace posible que se pueda determinar la composición química de los sólidos sintetizados a partir de las cáscaras de huevo. En la Figura 6 y 7 se presentan los DRX correspondientes a las muestras originales y calcinadas.

En la Figura 6 se pueden observar como distintos tipos de huevos tienen el mismo patrón de difracción de rayos X correspondiente al CaCO_3 con independencia de su procedencia. Cuando se calcinan cambia su DRX que ahora se corresponde con óxido de calcio (Figura 7). La cristalinidad es muy parecida para todas las muestras como se puede apreciar por las intensidades relativas y anchura de los diferentes picos.

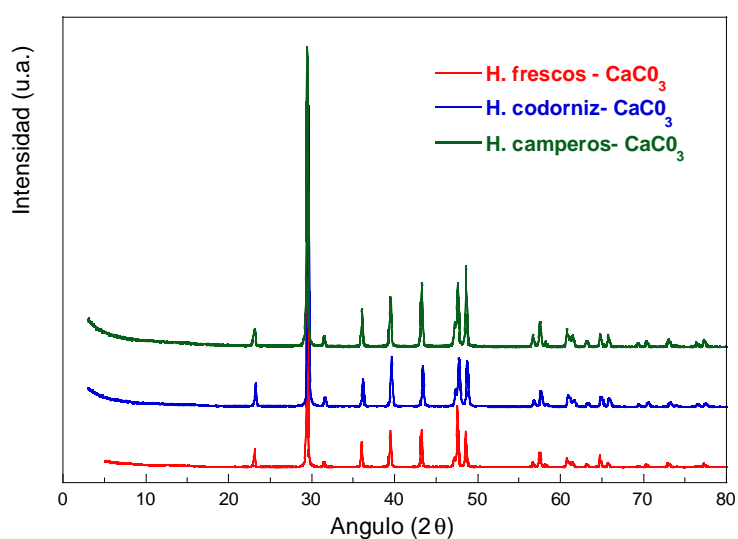


Figura 6. DRX de las cáscaras de huevos de distinto origen.

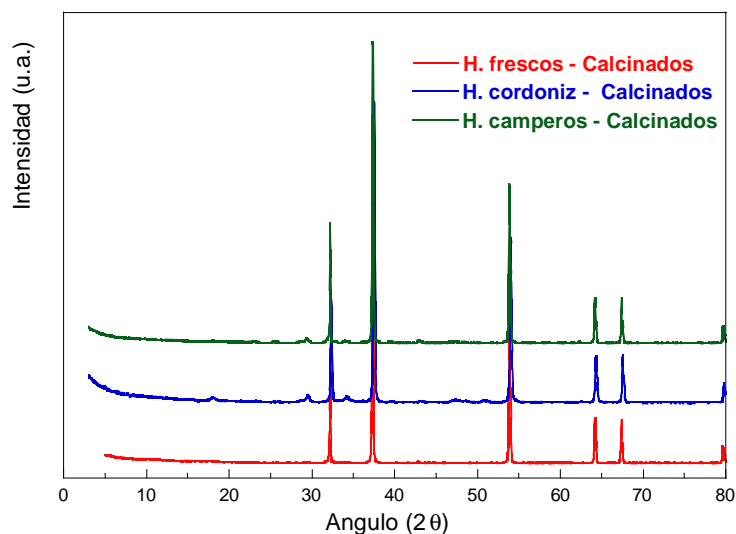


Figura 7. DRX de las cáscaras de huevo calcinadas.

Las Figuras 8 y 9 recogen los DRX del gliceróxido y el glicerolato de calcio sintetizado. Una parte muy importante en la investigación llevada a cabo se ha centrado en el estudio de la estabilidad de estos sólidos en el medio de reacción, así como la eficacia de recuperación de este medio. Para ello se han desarrollado procedimientos lavado de éstos sólidos con agua y metanol. Una vez realizados los experimentos de lavado, se mandaron los sólidos a analizar por DRX para poder conocer la estructura cristalina de éstos y si tras los lavados, ésta variaba. En las Figura 8 y 9 se incluyen tanto los DRX de los sólidos sintetizados como los recuperados de la reacción y lavados para su reutilización.

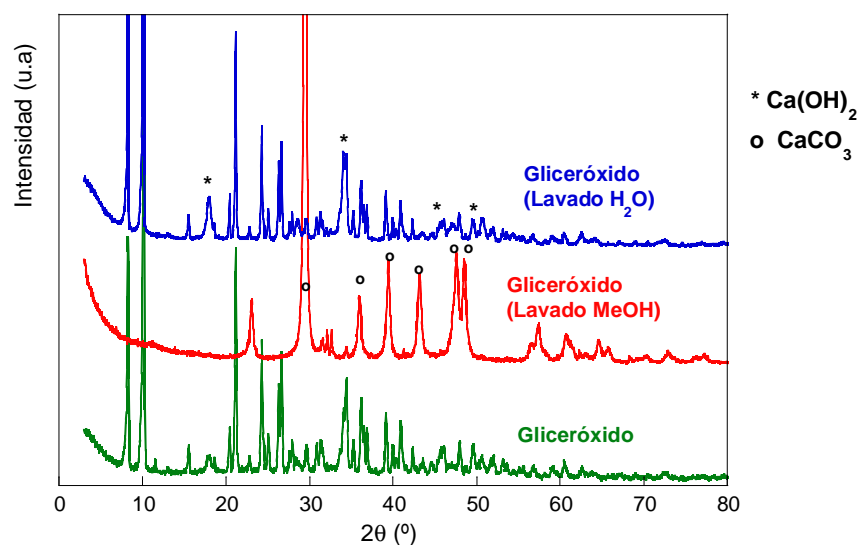


Figura 8. DRX de gliceróxido de calcio sintetizado y gliceróxido lavado en agua o metanol.

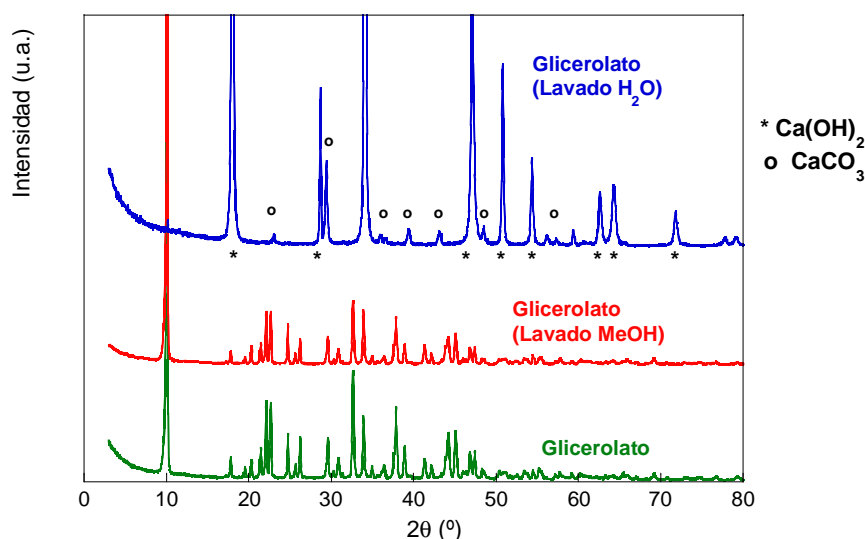


Figura 9. DRX de glicerolato de calcio sintetizado y glicerolato recuperado y lavado en agua o metanol.

Como se puede observar en la Figura 8 parte del gliceróxido se descompone cuando se lava con agua y metanol formando hidróxido de calcio o carbonato cálcico. Sin embargo, en el caso del glicerolato solo se produce una descomposición parcial del sólido cuando se lava con agua dando lugar a carbonato cálcico y hidróxido de calcio como se puede comprobar en la Figura 9. Estos datos confirman que el glicerolato en el metanol no se disuelve como se podrá comprobar en el capítulo de resultados.

Caracterización de las propiedades básicas

La acidez o basicidad de los catalizadores sólidos condiciona su actividad catalítica. Por ello es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los compuestos. En la superficie de los compuestos se pueden encontrar centros de naturaleza básica (grupos hidroxilo OH^- , aniones O^{2-} y enlaces metal-oxígeno), así como centros de naturaleza ácida (centros ácidos de Lewis y de Bronsted) [5]. En este trabajo se han utilizado los indicadores de Hammett que permiten la determinación cualitativa del rango de viraje de los indicadores en presencia de los catalizadores sólidos y así poder caracterizar su basicidad. El procedimiento empleado fue el siguiente:

1. Se dispersó una pequeña cantidad del sólido correspondiente en 20 mL de metanol.
2. Posteriormente se le añadió el indicador básico correspondiente y se agitó, los indicadores utilizados para éste análisis se recogen en la Tabla 2 ordenados por su pK_{BH} indicativo de la basicidad en la que viran de color. Así el viraje del azul de nilo indicará un medio más básico que si solo vira el azul de bromotimol.

Tabla 2. Indicadores de Hammett

Indicador básico	pK_{BH}	Cambio de color (ácido - básico)
Azul de bromotimol	7.2	Verde - Azul
Fenolftaleína	9.3	Incoloro- rosa
Timoftealeína	9.9	Incoloro - azul
Azul nilo	10.2-13	Azul - Rosa

En la Figura 10 se pueden observar los colores a los que vira cada indicador, el primero representado es el azul de bromotimol, seguido de la fenolftaleína y de la timoftaleína, finalmente se encuentra el azul de nilo. El tubo de ensayo de la izquierda corresponde al color inicial de cada indicador en metanol, y el de la derecha indica el color al que vira en medio básico.



Azul de bromotimol-Fenolftaleína-Timofaleína -Azul nilo

Figura 10. Viraje de los indicadores.

En función del indicador al que vire el sólido se caracterizará la basicidad del catalizador. En la Tabla 3 se puede observar que el CaCO_3 que constituye los huevos comerciales, y el glicerolato de calcio sólo son capaces de virar la fenolftaleína, por lo que presentan una basicidad moderada. El gliceróxido de calcio vira incluso el azul nilo por lo cual se puede concluir que este compuesto es más básico que el resto.

Tabla 3. Resultados obtenidos mediante indicadores de Hammett de los distintos sólidos.

Muestra	Fuerza básica (H)	Indicador
Huevos comerciales	$9.3 < H < 9.9$	Vira a fenolftaleína
Huevos camperos	$9.3 < H < 9.9$	Vira a fenolftaleína
Huevos codorniz	$9.3 < H < 9.9$	Vira a fenolftaleína
Gliceróxido de calcio	$9.9 < H < 11$	Vira a azul nilo
Glicerolato de calcio	$9.3 < H < 9.9$	Vira a fenolftaleína

3.3 Estabilidad de catalizadores. Ensayos de recuperación

Las propiedades que definen la utilidad de un catalizador heterogéneo son su actividad y su estabilidad. Es necesario que un catalizador sea activo y que con la menor cantidad sea capaz de promover una reacción con la suficiente velocidad, pero por otra parte este debe ser estable, es decir, que no se desactive y que se pueda recuperar del medio de reacción y reutilizar.

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores se realizaron una serie de experimentos encaminados a su recuperación del medio de reacción y reutilización.

En primer lugar se lava adecuadamente, para retirar los restos de reacción. Se llevaron a cabo tres lavados consecutivos de una cantidad conocida de glicerolato y gliceroxido de calcio con 100 g de metanol o 100 g de agua desionizada durante una hora. Para ello se introducía el catalizador con el disolvente correspondiente en un frasco cerrado y se realizaba una agitación del medio mediante agitadores magnéticos. Posteriormente, los sólidos eran filtrados y retirado el exceso de disolvente a 60 °C en un desecador a vacío. En la Figura 11 se puede observar los pasos del proceso de lavado: 1) mezcla de metanol y catalizador introducidos en un frasco cerrado, 2) el filtrado del mismo y 3) el desecador.



Figura 11. Sistema de reacción con la mezcla, filtrado del sólido, desecador.

Una vez obtenido el sólido seco, se pesaba en una balanza y se anota la masa extraída para calcular el rendimiento de la recuperación. Este procedimiento es una manera "directa" de conocer si los catalizadores se disuelven en el agua y en metanol.

Para comprobar la posible lixiviación de Ca, a los extractos de lavado se les añadía aceite y se realizaba una reacción sin añadir catalizador. Si este sistema es capaz de dar reacción significa que en los extractos hay un contenido de catalizador solubilizado importante.

También se ha determinado el contenido en Ca en la fase lipídica y alcohólica por ICP. Para ello, una vez terminada la reacción, las fases se separaban mediante decantación, la fase lipídica se recogía en un vial mientras que la fase alcohólica se introducía en un rota-vapor para recuperar la glicerina. La destilación se realizaba a 353 mb de presión y a una temperatura algo menor que la de ebullición del metanol, 61 °C. En la Figura 12 se puede observar el embudo de decantación y la destilación de la fase alcohólica en el rotavapor.

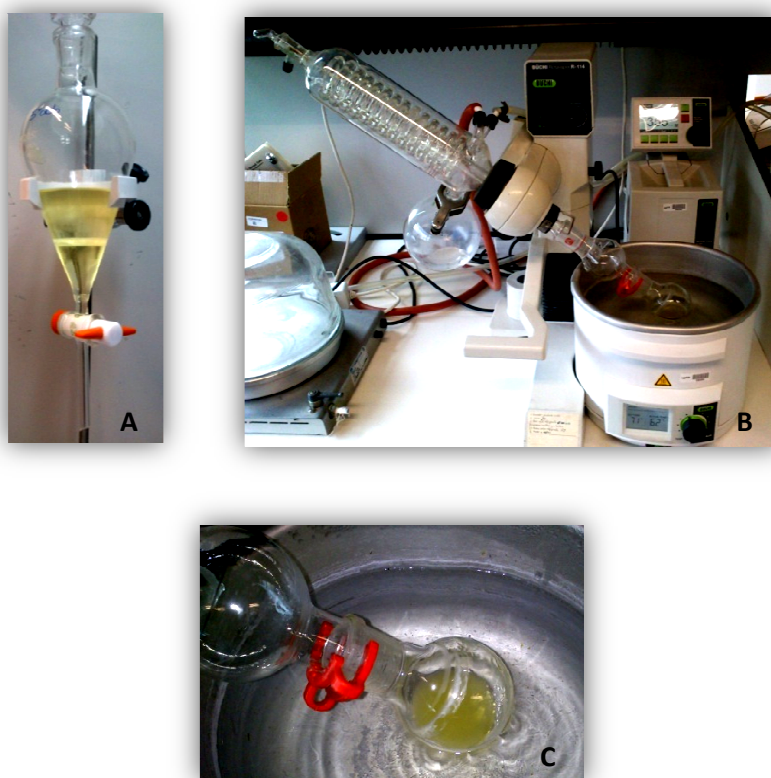


Figura 12. A: Separación de fases en un embudo de decantación: fase inferior, la alcohólica, fase superior, la lipídica. B: Destilación en el rota -vapor. C: Detalle de la recuperación de glicerina.

Una vez evaporado el metanol, la glicerina se recoge en un vial.

Análisis de calcio

Tras la preparación de las muestras, estas fueron enviadas al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad Pública de Navarra para analizar el calcio lixiviado en las mismas. Los análisis fueron llevados por dos técnicas.

1. Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) para la analizar el Ca tanto en la fase lipídica (biodiésel) como en la fase de glicerina.
2. Valoración complexométrica con $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ para analizar el Ca en la glicerina
3. Análisis termogravimétrico, TGA, para determinar el Ca en la fase glicerina.

Para realizar el primer análisis siguieron la norma UNE-EN 14538 [7] que explica como determinar el contenido de Ca, K, Mg, y Na por análisis espectral de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente ICP OES. El equipo Varian modelo: Vista-MPX, con el que se analizaron las muestras es un ICP radial con detector óptico.

La determinación del calcio en la glicerina se llevó a cabo mediante una complexometría clásica, una volumetría con Na_2EDTA empleando calcón como indicador. Cuando el EDTA ha secuestrado todo el Ca el indicador vira de color rosa al azul. A la muestra se le añade un tampón químico, *buffer*, para que el pH se encuentre entorno $12 \leq \text{pH} \leq 13$.

Finalmente la termogravimetría, TGA, permite que la fracción de glicerina se descomponga y vaporice mientras que el calcio contenido, permanece en forma de óxido de calcio, por lo que se puede cuantificar la cantidad de Ca disuelto en la fase alcohólica.

Por otro lado, cabe destacar que cuando se realizaron los ciclos de recuperación del gliceróxido de calcio, también se cuantificó el Ca en ambas fases de reacción. Sin embargo, la preparación de las muestras fue un poco distinta, ya que antes de la etapa decantación se tuvieron que centrifugar todo el líquido para poder separar el catalizador. El resto de las etapas permanecieron iguales.

Como se ha indicado en el Capítulo de Introducción, el biodiésel para poder ser comercializado debe cumplir unas normas bastante estrictas en referencia a contenidos metálicos. Por ello, además de determinar el contenido en Ca en el biodiésel tras la reacción, se realizó un lavado de esta fase lipídica (biodiésel) con agua, para determinar cuanto disminuía el contenido en calcio. Para ello se centrifugó el líquido de reacción y la fase lipídica se lavó con agua en un

embudo de decantación, posteriormente se eliminó el agua por centrifugación para finalmente recoger el biodiésel en viales. Este proceso se puede observar en la Figura 13.

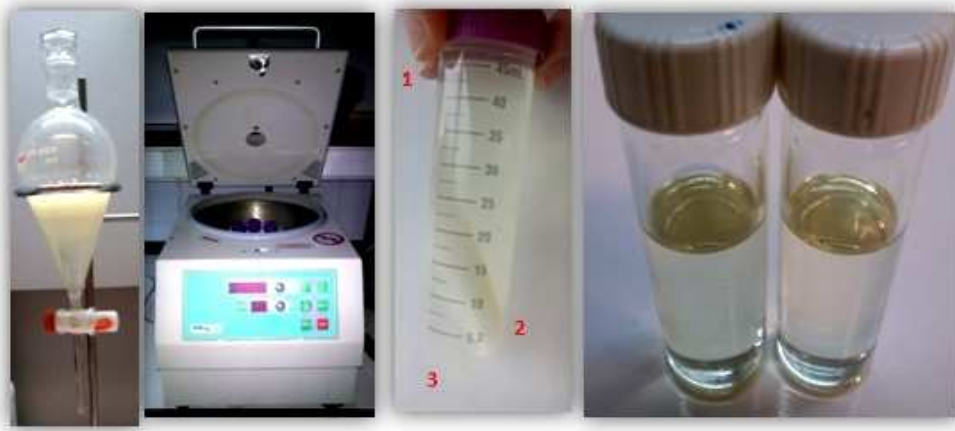


Figura 13. Proceso: Lavado del biodiésel, centrifugación, separación de fases (1. agua 2. Interfase. 3. biodiésel), preparación de las muestras.

3.4 Bibliografía

- [1] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts (2013) *Chemical Engineering Research and Design* (en prensa)
- [2] I. Linden, P. Backman, A. Brink, M. Hupa. Influence of water vapor on Carbonation of CaO in the Temperature Range 400-550 °C. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **50** (2011) 14115-14120.
- [3] R.M. Taylor, P.G. Slade, G.L. Aldous, I.R. Wilding, O. Siddiqui, M.W. Whitehouse, Preparation and Properties of a Glycerolato calcium complex. *Australian Journal of Chemistry* **45** (1992) 1179–1185.
- [4] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity. 1991. Ed. Academic Press, London.
- [5] D. A. Salinas. Tesis doctoral. Efecto del Soporte en la Actividad Catalítica de Óxidos Metálicos para la Producción de Biodiésel. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. Dpto. de Ingeniería química y biotecnología. Universidad de Chile 2013.
- [6] L.M. Gandía, G. Arzamendi. Técnicas Instrumentales Avanzadas de Caracterización de Alimentos. Departamento de Química Aplicada - UPNA 2014.
- [7] UNE-EN 14538:2006 Productos derivados de grasas y aceites. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de Ca, K, Mg y Na por análisis espectral de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES). AENOR, 2006.

Capítulo 4:

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES
HETEROGÉNEOS DE Ca DE ORIGEN
RENOVABLE

Índice

4.EVALUACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE Ca DE ORIGEN RENOVABLE	51
4.1 Óxido de calcio en la transesterificación de triglicéridos.....	51
4.2 Recuperación y reutilización de Óxido de calcio.....	57
4.3 Gliceróxido y glicerolato de calcio para la transesterificación de triglicéridos.....	58
4.4 Solubilización de compuestos derivados de Ca	60
4.4 Bibliografía	67

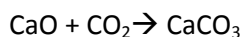
4.EVALUACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE Ca DE ORIGEN RENOVABLE

En este capítulo se estudió la influencia de distintas variables de operación en la reacción de transesterificación. Las variables analizadas son las condiciones de calcinación, el origen del carbonato cálcico, CaCO_3 , la concentración de catalizador y la concentración de alcohol. Por último se analizó la actividad y estabilidad de los catalizadores derivados de CaCO_3 , glicerolato de calcio, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ y gliceróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

4.1 Óxido de calcio en la transesterificación de triglicéridos

Influencia del proceso de calcinación

En trabajos previos se ha encontrado que el carbonato, CaCO_3 , derivado de las cáscaras de huevos no es suficientemente básico para catalizar la reacción de transesterificación. Sin embargo, cuando éste se calcina, se transforma en óxido de calcio, CaO , que es un sólido muy básico e insoluble en metanol. Uno de los problemas asociados a la basicidad del CaO es que reacciona con el CO_2 atmosférico rápidamente desactivándose su superficie por formación de nuevo del carbonato inactivo.



Una de las principales variables que puede afectar a la cinética de la reacción de transesterificación es el proceso de calcinación, ya que una temperatura y tiempo elevados puede conducir a la sinterización de su superficie reduciéndose la superficie específica. Por otra parte una temperatura y tiempo insuficiente conducen a una descomposición insuficiente. Una manipulación inadecuado del sólido calcinado conduce a la formación de carbonato. En primer lugar se estudiaron las condiciones mínimas en las que se debe calcar para posteriormente poder llevar a cabo la reacción de transesterificación.

Se calcinó el carbonato cálcico, CaCO_3 , a 650°C durante 3 h y se observó que el color del sólido tras extraerlo de la mufla era distinto, negro, probablemente debido a la presencia de materia orgánica de su origen biológico, lo que refleja una calcinación insuficiente. Sin embargo, este sólido pasa a tener un color blanco tras 9 h de calcinación ya que se obtiene óxido de calcio, CaO , resultante de la descomposición del carbonato cálcico (Figura 1).

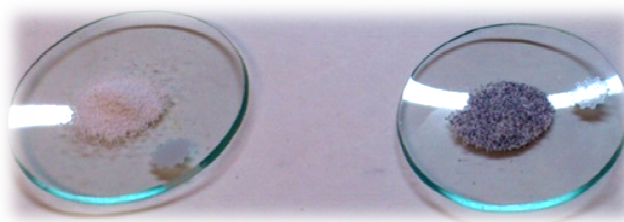


Figura 1. Carbonato cálcico calcinado a 650 °C durante 9 h (izda) y 3 h (derecha)

En la Figura 2 se muestra la evolución del índice de refracción de la fase alcohólica empleando las condiciones de reacción estándar (aceite de girasol, metanol/aceite 12:1, 2% catalizador en peso referido al aceite y 60 °C) con dos tiempos de calcinación a 650°C, 3 y 9 h. Para cada caso se ha repetido el proceso de calcinación y la correspondiente calcinación tres veces.

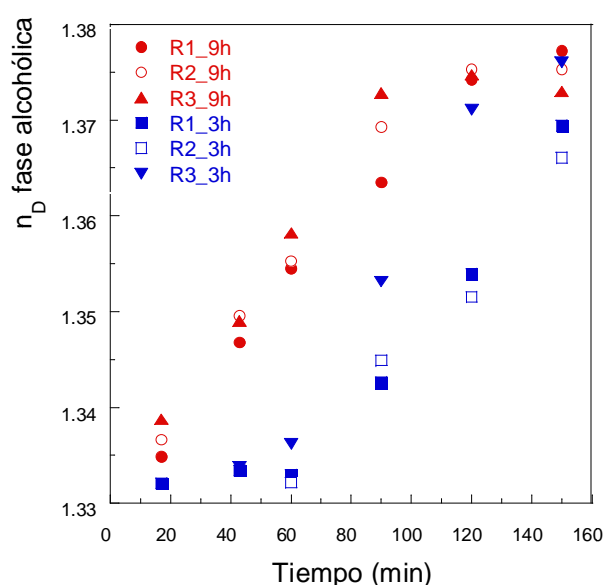


Figura 2. Evolución del índice de refracción de la fase alcohólica en función del tiempo de calcinación de CaO.

Se puede observar que con una calcinación de 9h el proceso completo es bastante reproducible. No obstante, aunque el carbonato cálcico sometido a 650 °C durante 3 h es capaz de catalizar la reacción, progresa más despacio y existe una menor reproducibilidad.

Zabala y Col. 2010 [1] encontraron una relación lineal entre la conversión y el índice de refracción de la fase alcohólica cuando se trabaja con NaOH: $X_{\text{aceite}} = 13,561 \cdot n_D - 18,116$.

Las muestras de las reacciones con 9h de calcinación se han analizado por GPC y se ha encontrado que trabajando con CaO la relación es un poco diferente: $X_{\text{aceite}} = 19,11 \cdot n_D - 25,418$. Estas diferencias probablemente sean debidas al mayor contenido en monoglicéridos al trabajar con CaO. La Figura 3 recoge la evolución de la conversión de aceite empleando esta relación.

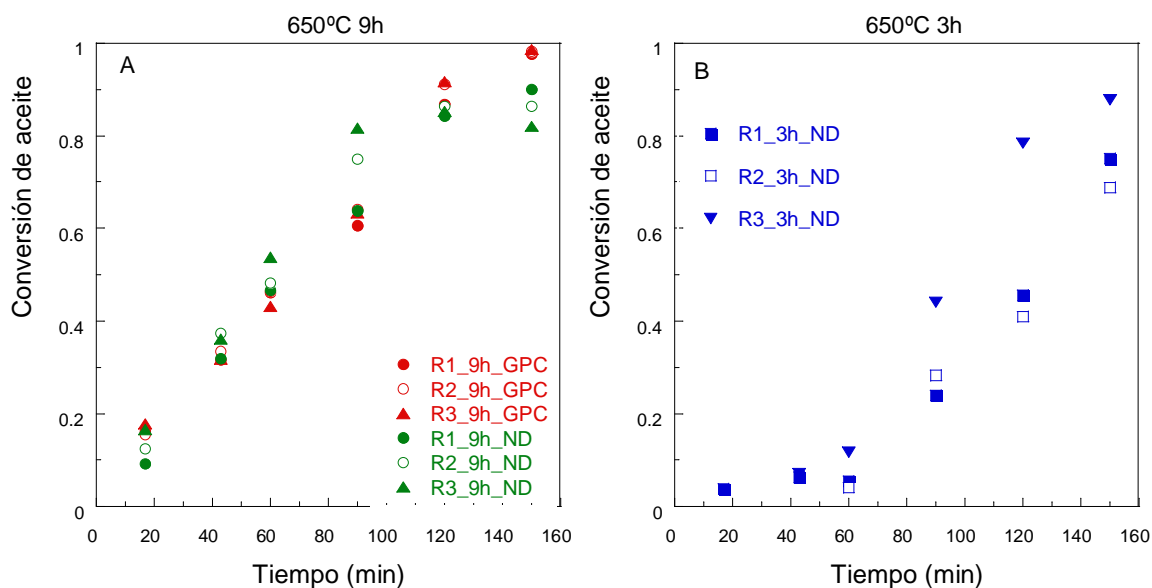


Figura 3. Evolución de la conversión de aceite en función del tiempo de calcinación de CaO.

En la Figura 3A se puede observar que los valores de conversión obtenidos a partir del índice de refracción siguen la misma tendencia que los obtenidos mediante análisis de GPC - SEC, a conversiones altas los datos se diferencian más. En la Figura 3B que recoge los datos con 3h de calcinación, se puede observar un tiempo de inducción de aproximadamente 1 h pero posteriormente es capaz de alcanzar una conversión de aceite similar a otras calcinaciones más severas mientras que al aumentar el tiempo de calcinación del sólido a 9 h la reacción de transesterificación comienza desde el momento que éste se pone en contacto con las fases de reacción (lipídica y alcohólica). Por tanto, las condiciones menos exigentes de tiempo y temperatura que permiten una actividad catalítica adecuada son 650 °C durante 9 h.

Efecto del origen del CaCO_3

Posteriormente se estudió si existían diferencias en la actividad catalítica entre el origen del CaO. Para ello, se calcinó CaCO_3 presente en las cáscaras de los huevos comerciales, camperos o huevos de codorniz. La calcinación de los sólidos se llevó a cabo a 650°C durante 9h y las reacciones de transesterificación en las condiciones estándar (aceite de girasol, metanol/aceite 12:1, 2% catalizador en peso referido al aceite y 60 °C). Como se puede observar en la Figura 4 el origen del CaO no influye en la actividad catalítica.

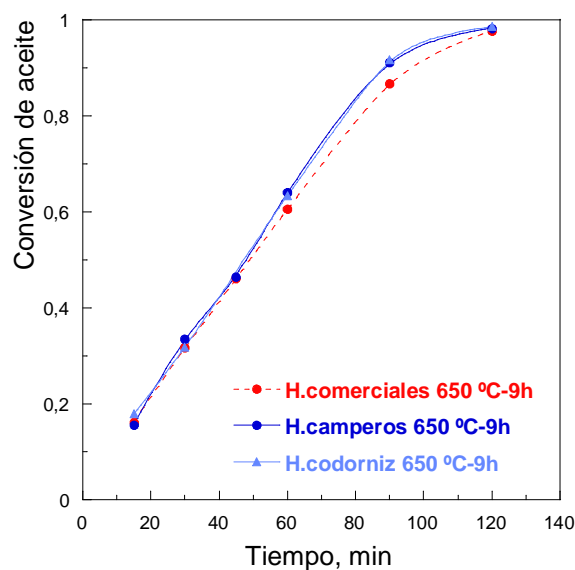


Figura 4. Conversión del aceite de girasol en función del tiempo para CaO obtenido de distintos tipos de huevos.

Efecto de la concentración del catalizador

Posteriormente se realizó un estudio para observar si influía la concentración de CaO en términos de conversión manteniendo constante la cantidad de alcohol (ratio 6,12 y 24).

En la Figura 5 se puede observar que para un ratio 24:1 (metanol:aceite) la concentración del catalizador influye en la velocidad de la reacción de transesterificación. La tendencia que se puede apreciar es a mayor concentración de óxido de calcio la reacción transcurre a mayor velocidad. Sin embargo, entre un 4%, 2% y 1% de catalizador no se observan diferencias, señal de que hay una cantidad de catalizador superior al necesario. Navajas et al., 2013 [2] encontraron que a concentraciones de catalizador por encima de 4 % en la reacción con un ratio 24:1 no produce aumento en el rendimiento a ésteres metílicos.

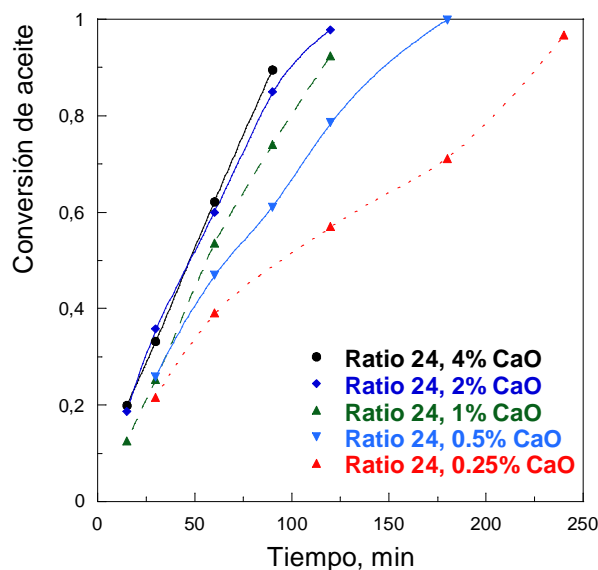


Figura 5. Conversión del aceite de girasol con distinta concentración de CaO manteniendo constante ratio 24.

En la Figura 6 A se puede observar que la reacción de transesterificación se desarrolla a la misma velocidad con un 2 % de catalizador que con un 1%. Este resultado no corresponde con las reacciones llevadas a cabo con una menor cantidad de alcohol, ratio 6:1, ya que parece haber influencia entre añadir un 1% o un 2% de óxido de calcio a la reacción (Figura 6B). Algo similar se recoge en el trabajo de Sharma et al., 2010 [3], donde el aumento de la cantidad de catalizador entre el 1 y el 2 % aumenta el rendimiento de la reacción.

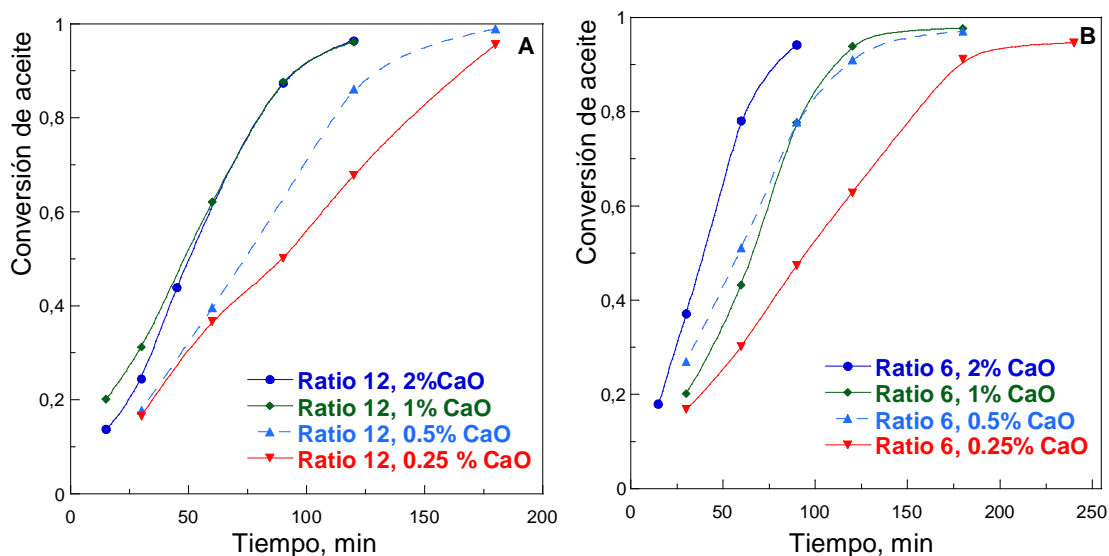


Figura 6. Conversión de aceite de girasol con distinta concentración de CaO manteniendo constante el ratio A. ratio 12. B. ratio 6.

Efecto de la relación molar metanol:aceite

También se estudió la influencia de la concentración del catalizador en distintos ratios metanol: aceite. Analizando las Figuras 7 y 8 se puede deducir que las distintas cantidades de alcohol (metanol) no influyen significativamente en la velocidad de la reacción de transesterificación cuando se mantiene una concentración constante de catalizador.

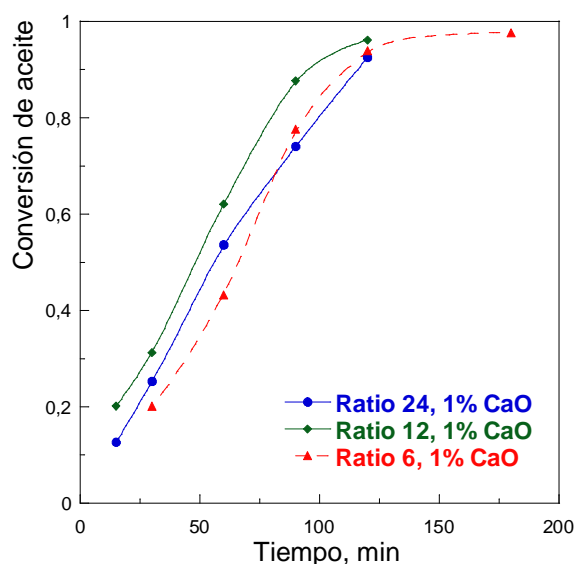


Figura 7. Conversión de aceite de girasol con un 1% de CaO y distintos ratios aceite:alcohol.

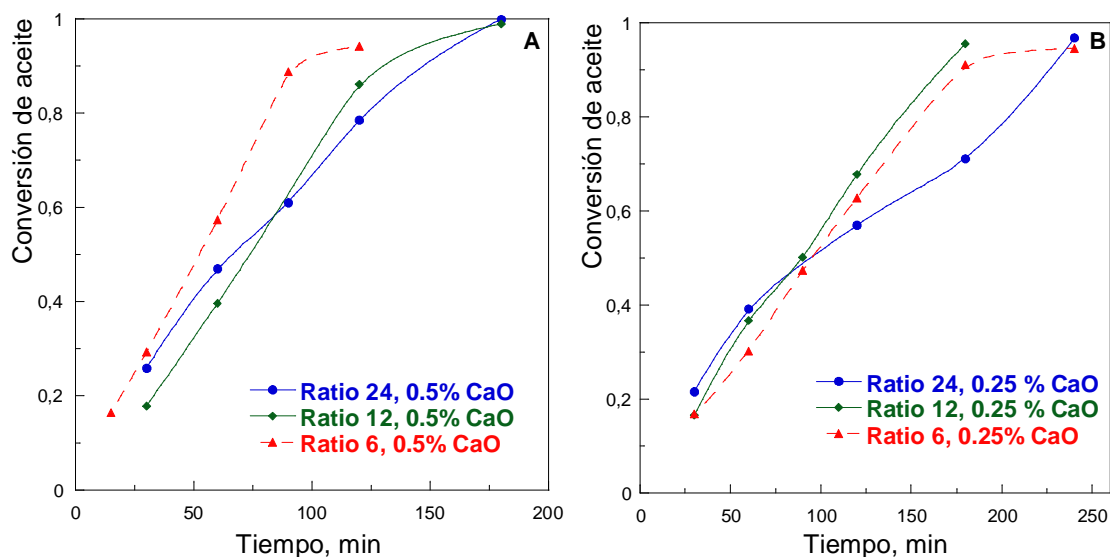


Figura 8.A. Conversión de aceite de girasol con 0.5 % de CaO y distintos ratios aceite: alcohol.B.0.25% CaO

También se calculó el rendimiento a ésteres metílicos y no se encontraron diferencias entre los distintos ratios de alcohol como se puede observar en las Figura 9 A. El rendimiento a ésteres metílicos alcanza valores en torno al 95 % al finalizar las tres reacciones de transesterificación. Este hecho también lo han estudiado otros autores [2,6] sin encontrar diferencias en el

rendimiento a biodiésel al aumentar la proporción de alcohol. Además observaron que independientemente de las condiciones de reacción estudiadas, concentración de catalizador y exceso de metanol, el rendimiento a ésteres metílicos es igual en todos los casos.

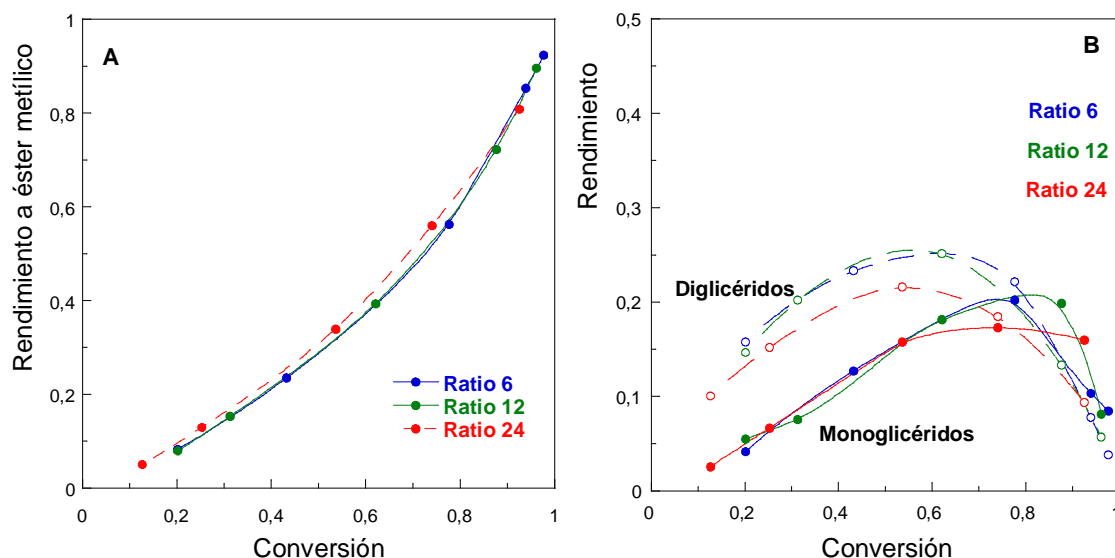


Figura 9. Evolución de los rendimientos a A. ésteres metílicos. B. monoglicéridos y diglicéridos en función de la conversión de aceite de girasol durante reacciones con distintos ratios de alcohol.

En la Figura 9 B se puede observar que los intermedios de las reacciones (monoglicéridos y diglicéridos) no presentan grandes diferencias entre los distintos ratios de alcohol. El rendimiento a estos productos intermedios alcanza valores entorno al 5-10 % para una conversión del 100 % de aceite.

4.2 Recuperación y reutilización de Óxido de calcio

El óxido de calcio es interesante como catalizador heterogéneo ya que debido a su baja solubilidad en el medio de reacción se puede recuperar al finalizar ésta y además puede ser reutilizado para llevar a cabo otra reacción de transesterificación. Por ello, se decidió estudiar el proceso de recuperación y reutilización.

En la Figura 10 se puede apreciar la actividad catalítica en la transesterificación del aceite durante cinco ciclos de recuperación y reutilización de éste sólido.

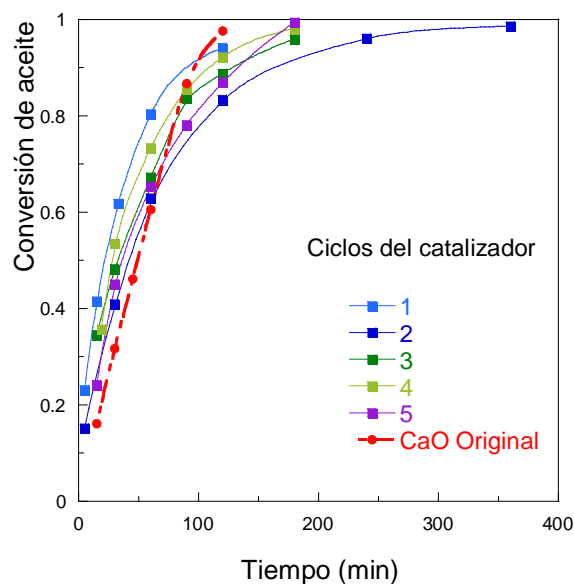


Figura 10. Evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción tras la recuperación y reutilización del catalizador

En la Figura 10 se aprecia que la actividad catalítica del sólido es muy próxima en todos los ciclos de reutilización siendo la primera reutilización más activa que el CaO inicial. Además, se puede observar que la forma de la curva conversión vs. tiempo del óxido de calcio original es distinta al resto, es de tipo sigmoidea con un periodo de inducción más o menos extenso. Estudios previos del grupo de investigación "Reactores Químicos" [7] comprobaron que el sólido recuperado tras el primer uso tenía una composición distinta. Esto es debido a que durante la reacción de transesterificación se forma un complejo entre el óxido de calcio y la glicerina, éste sólido se ha identificado como gliceróxido de calcio. No obstante, también es capaz de catalizar la reacción como se puede apreciar en la Figura 10. El hecho de que el gliceróxido de calcio se forme durante la reacción de transesterificación lleva asociado cierta incertidumbre en los aspectos cinéticos. Por ello, se decidió sintetizarlo en una reacción independiente con el objetivo de estudiar la actividad catalítica y posteriormente su estabilidad en el medio de reacción. Además, se sintetizó glicerolato de calcio que es otro sólido derivado de la reacción de CaO y glicerina.

4.3 Gliceróxido y glicerolato de calcio para la transesterificación de triglicéridos

En la Figura 11 se compara la actividad catalítica de los tres sólidos derivados de CaCO_3 en las condiciones de transesterificación estándar (12.1, 2%, 60 °C): CaO, gliceróxido y glicerolato de calcio.

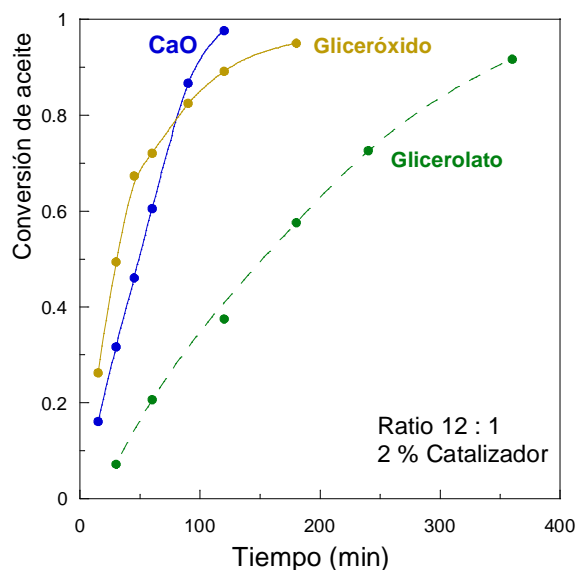
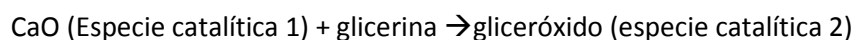


Figura 11. Conversión del aceite de girasol en función del tiempo para distintos sólidos derivados de CaCO_3 .

Se puede apreciar que la velocidad de la reacción es próxima para el óxido de calcio y el gliceróxido de calcio sintetizado, los cuales alcanzan en torno al 90 % de la conversión de aceite en 2 h de reacción. Sin embargo, con el glicerolato de calcio el proceso es más lento y se necesita 6 h para alcanzar dicha conversión. Esta diferencia puede ser debida a que el gliceróxido de calcio y CaO presentan una basicidad mayor que el glicerolato de calcio y por lo tanto la velocidad a la que catalizan la reacción es superior.

Comparando CaO y gliceróxido de calcio se puede observar que inicialmente con el gliceróxido la reacción es más rápida. La reacción de transesterificación con CaO a menor velocidad puede ser debida a que la etapa limitante sea la formación del gliceróxido “in situ” y que esta especie sea más activa que el CaO.



$$\text{Actividad (Gliceróxido)} > \text{Actividad (CaO)}$$

Esta hecho va en la línea de la forma de las curvas conversión vs. tiempo, en el caso del CaO se aprecia un ligero periodo de inducción tras el cual la reacción progresa mucho más rápidamente. Este periodo de inducción podría estar relacionado con la formación del gliceróxido como paso limitante. En el caso del gliceróxido al no existir el primer paso, la reacción evoluciona rápidamente desde el contacto de los reactivos con el catalizador.

La basicidad del gliceróxido es mayor que la del CaO como se mostró en el capítulo 3, luego se puede justificar en este sentido la mayor actividad catalítica del gliceróxido. Sin embargo,

buscando otras razones se pensó que quizás el gliceróxido sea más soluble en el medio de reacción que el CaO y se promueva un mecanismo de reacción de tipo catálisis homogénea que suele ser más rápida que la heterogénea.

A continuación se indica los resultados de análisis de Ca disuelto tanto en la fase lipídica como en la alcohólica.

4.4 Solubilización de compuestos derivados de Ca

Una de las principales propiedades de los catalizadores heterogéneos es que se pueden separar fácilmente del medio de reacción para su posterior reutilización. Sin embargo, se han encontrado evidencias que indican que los componentes derivados de CaO se solubilizan parcialmente en las fases de reacción, pudiendo ser el mecanismo de catálisis de tipo homogéneo en lugar de heterogéneo. Esto presenta un serio inconveniente, ya que al disolverse el catalizador no puede ser recuperado, con el coste económico de reposición y también porque será necesario lavar el biodiésel de tal forma que no exceda el límite legal de Ca que se expone en la norma UNE-EN 14214 V2 para motores diésel [8].

Estabilidad del óxido de calcio

A continuación se presenta un seguimiento del Ca llevado a cabo en la fase lipídica (biodiésel) y en la fase alcohólica para evaluar la posible lixiviación del mismo en los diferentes ciclos de recuperación y reutilización del óxido de calcio (1º ciclo) o del gliceróxido de calcio (2º-6 º ciclo) resultante de la reacción entre el CaO y la glicerina que se forma en la propia reacción de transesterificación del aceite (Figura 12).

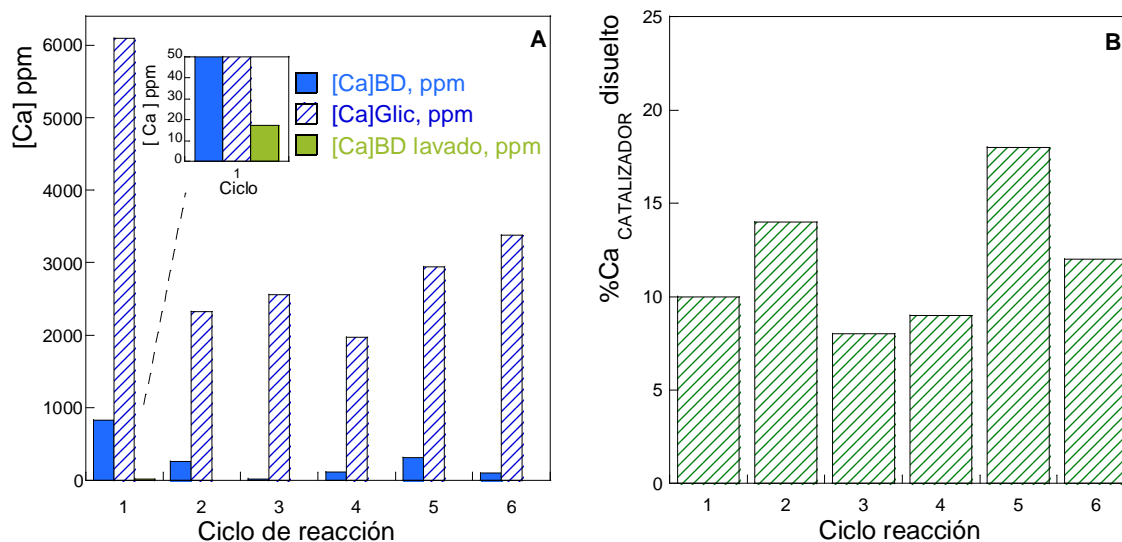


Figura 12. A. Calcio disuelto y su evolución con los ciclos de reutilización. B. Calcio disuelto en porcentaje, respecto al catalizador inicial.

En la Figura 12A se observa que el calcio disuelto en la fase glicerina alcanza valores más elevados que en la fase biodiésel, donde se recogen concentraciones de calcio 10 veces menores (entre 6000 y 2000 ppm para la fase glicerina y entre 800 y 100 ppm en el biodiésel). Además se puede observar que con un lavado del biodiésel con agua destilada la concentración de calcio disminuye considerablemente desde 800 ppm a 17ppm. La norma UNE-EN 14214 V2 [8] expone que el límite máximo permitido de calcio en ésteres metílicos de ácidos grasos para motores diésel no debe superar los 5 ppm. Por esta razón sería necesario una segunda etapa de lavado para disminuir la cantidad de este compuesto en la fase lipídica.

Por otro lado en la Figura 12 A se observa que en el primer ciclo el contenido en calcio disuelto en la reacción es muy elevado. Esto se debe a la formación de gliceróxido de calcio que se produce entre el CaO y la glicerina que se forma durante la reacción de transesterificación. Los siguientes ciclos de reacción se llevarán a cabo con gliceróxido de calcio, por lo tanto ya no se transformará éste sólido y por ello los niveles de calcio disminuyen a la mitad. Resultados similares fueron recogidos en el trabajo realizado por Urasaki et., al 2012 [9].

En la Figura 12 B se realizó el cálculo del calcio disuelto respecto al catalizador que se añadió para llevar a cabo la reacción de transesterificación. Se puede observar que entorno al 11 y el 18 % del catalizador introducido se transfiere al medio de reacción.

Estabilidad del gliceróxido y glicerolato de calcio sintetizados.

Para llevar a cabo el estudio de la estabilidad de los sólidos sintetizados se midió el calcio disuelto en agua o metanol tras los tres ciclos de lavado cómo se puede observar en la Figura 13.

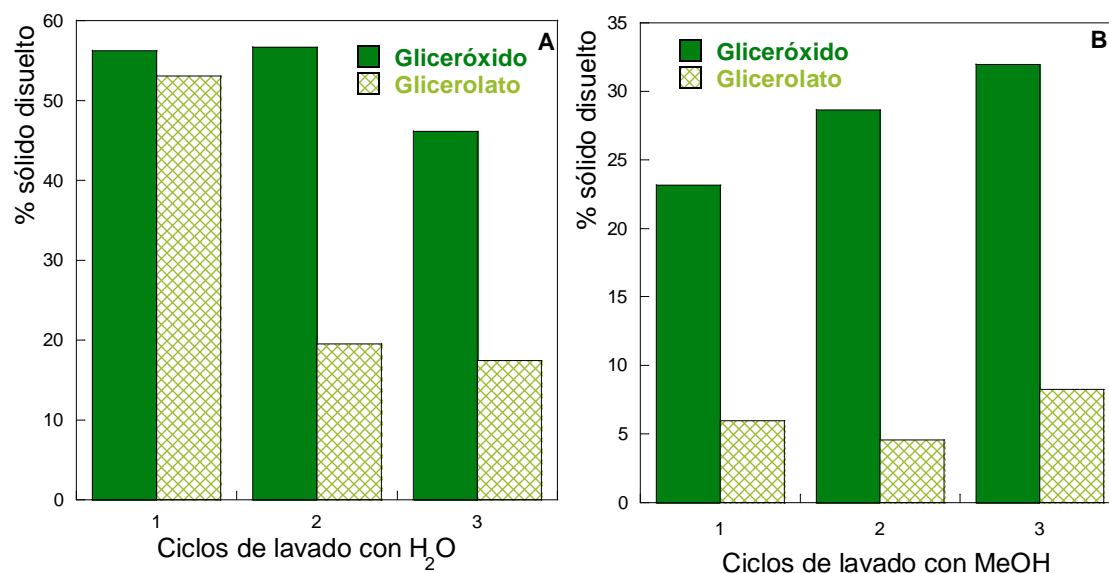


Figura 13. Resultados de las etapas de lavado (A. con agua B. con metanol) de los sólidos sintetizados en el laboratorio.

En la Figura 13 A se puede apreciar que en el primer ciclo de lavado con agua los dos sólidos se disuelven en gran proporción, en torno al 50 % del catalizador puesto inicialmente. En el caso del glicerolato de calcio conforme aumentan los ciclos de lavado menor porcentaje de sólido que se disuelve pasando de un 50 % (primer ciclo) a un 19 % (tercer ciclo), es decir, recuperando un 30 % de la masa inicial. Sin embargo, los resultados del gliceróxido no siguen esta tendencia, ya que este catalizador se sigue disolviendo en gran medida y al final del experimento sólo se recupera un 10 % de la masa inicial.

Por otro lado en la Figura 13 B se puede observar que al realizar los ciclos de lavado con metanol, el porcentaje de sólido disuelto es considerablemente menor que en el caso de realizar los lavados con agua. El gliceróxido de calcio se disuelve entre un 25-30% del sólido inicial añadido y el glicerolato entorno un 5 %. Por lo tanto, en este caso también se recupera menor masa de gliceróxido de calcio (37 % respecto a la masa inicial) en contraposición con el 82 % de glicerolato de calcio recuperado. Por tanto, las diferencias en la actividad catalítica de éstos dos sólidos que se observaba en la Figura 11 son debidas a que el gliceróxido de calcio se disuelve en torno a 4 veces más que el glicerolato de calcio en metanol.

Posteriormente, se ensayaron las distintas disoluciones de lavado. Después de filtrar el sólido correspondiente, se puso en contacto el líquido extraído con aceite, en una proporción molar de 12:1, a 60 °C durante 4 h en agitación.

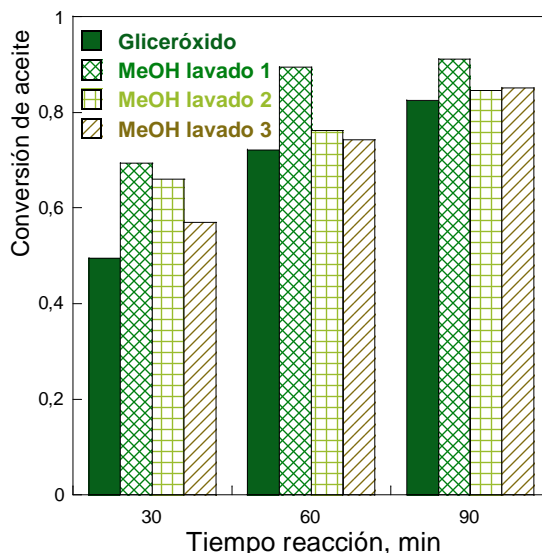


Figura 14. Evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción, para una reacción catalizada con el gliceróxido del calcio y los distintos líquidos obtenidos tras los experimentos de lavado.

En la Figura 14 se puede apreciar que el metanol utilizado para lavar el gliceróxido puede llevar a cabo la reacción de transesterificación sin necesidad de añadir un catalizador sólido incluso más rápido que la reacción catalizada por el sólido original. Esto es debido a que se ha producido tal lixiviación de calcio en el metanol (Figura 13 B) que actúa como catalizador homogéneo, siendo capaz de sintetizar biodiésel.

Se realizó este estudio con el glicerolato de calcio y se observó que el alcohol extraído de los diferentes lavados del catalizador, no es capaz de llevar a cabo la reacción de transesterificación. Esto indica que el glicerolato es prácticamente insoluble en metanol y que las pérdidas de masa que se observan en la Figura 13 B pueden estar vinculadas a la manipulación del sólido en el filtrado y recuperación del mismo.

Debido a que sólo el alcohol procedente del lavado del gliceróxido llevo a cabo la reacción de transesterificación se recogieron varias muestras de la fase lipídica (biodiésel) y la fase alcohólica (glicerina) para poder analizar el contenido en calcio en las éstas tras la reacción. En el caso del alcohol procedente del lavado del glicerolato, se midió el calcio presente en el aceite, ya que no se produjo la síntesis de biodiésel. Los resultados se exponen en la Figura 15. Debe ser destacado la diferente escala de las distintas fases, los niveles de calcio en la glicerina

se encuentran en torno al 550 - 750 ppm, el biodiésel entre 50-120 ppm, mientras que el valor máximo de calcio en el aceite es de 3 ppm.

Como se puede observar en la Figura 15 A, los valores de calcio en el biodiésel disminuyen con los ciclos de lavado. En el caso del glicerolato, los valores de calcio obtenidos en la fase del aceite son muy inferiores a los obtenidos en los experimentos con el gliceróxido, lo que justifica la falta de actividad catalítica en el metanol recogido tras el lavado del sólido.

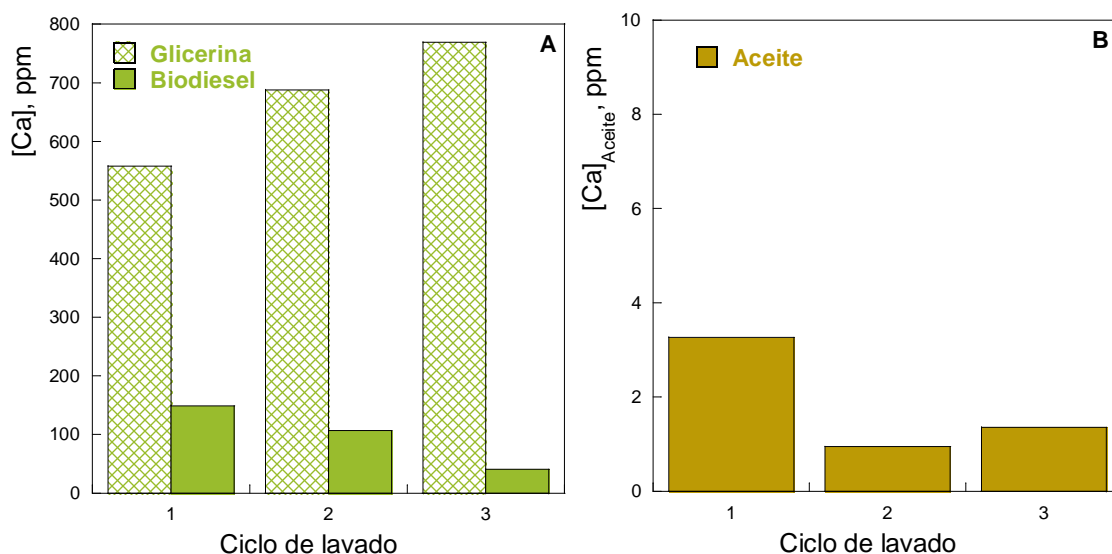


Figura 15. Valores de contenido en calcio para las reacciones llevadas a cabo con el alcohol empelado en los experimentos de lavado de los dos sólidos: A Gliceróxido (fase biodiésel y glicerina); B Glicerolato (fase aceite).

A continuación, se realizó el último estudio para analizar la estabilidad de los catalizadores, los sólidos recogidos tras finalizar los experimentos de lavado se sometieron a una reacción de transesterificación. En la Figura 16 se puede observar que los sólidos lavados con agua resultaron prácticamente inactivos ya que tras 6 h de reacción sólo habían alcanzado un 20 % de conversión de aceite. Sin embargo, los sólidos recuperados tras el lavado con metanol presentan una actividad catalítica similar a la inicial.

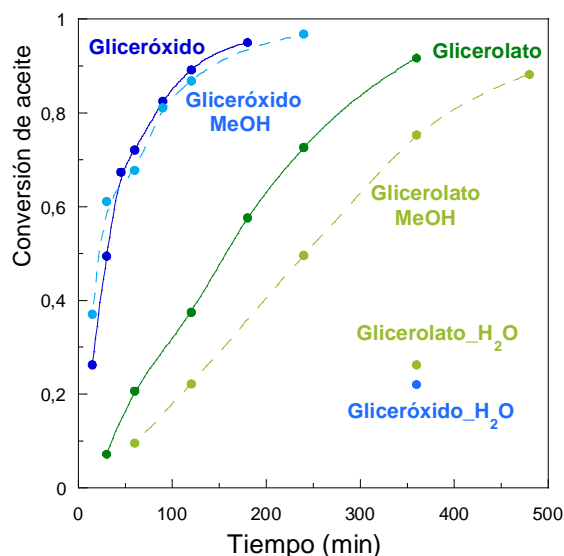


Figura 16. Evolución de la reacción de transesterificación catalizada por los sólidos sintetizados en el laboratorio y tras someterlos a los experimentos de lavado con agua y metanol.

Posteriormente se midió el calcio disuelto en la fase alcohólica y lipídica del medio de reacción.

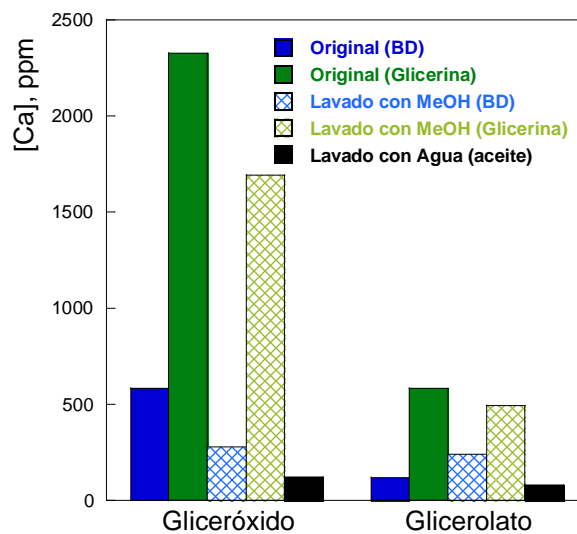


Figura 17. Contenido de calcio en la fase de biodiésel, en la glicerina y en el aceite para los distintos tratamientos realizados a los sólidos sintetizados en el laboratorio.

En la Figura 17 se puede apreciar que en el caso del gliceróxido, el contenido de calcio en el biodiésel y en la glicerina disminuye considerablemente tras el tratamiento de lavado con metanol pese no haber una disminución de la actividad catalítica como se puede analizar en la Figura 16. Sin embargo en el caso del glicerolato apenas se encuentran diferencias en el contenido en calcio presentes en la fase lipídica y alcohólica de las reacciones catalizadas con glicerolato original y el glicerolato lavado con metanol.

Cabe destacar que la concentración de calcio en la glicerina (en el caso del glicerolato) es significativamente menor que el obtenido en la reacción catalizada con gliceróxido (580 y 2300 ppm respectivamente). El tratamiento de los sólidos con metanol apenas reduce este valor. Respecto a la fase de biodiésel el calcio presente en la reacción catalizada con gliceróxido es aproximadamente siete veces superior a la obtenida en la reacción llevada a cabo por el glicerolato.

Por otro lado, el bajo contenido de calcio en la fase del aceite tras el lavado con agua de los distintos sólidos, justifica la baja conversión de aceite lograda que se observó en la Figura 16, ya que no es suficiente para catalizar la reacción.

Por último aunque parece que el glicerolato de calcio es más estable que el gliceróxido de calcio, es necesario una o varias etapas de lavado en la fase del biodiésel para no exceder el límite máximo permitido de calcio que se expone en la norma UNE-EN 14214 V2 [8] .

4.4 Bibliografía

- [1] Silvia Zabala González. Tesis doctoral. Monitorización y estudio cinético de la síntesis de biodiésel. Departamento de Química Aplicada - UPNA 2010.
- [2] A. Navajas, T. Issariyakul, G. Arzamendi, L.M. Gandía, A.K. Dalai. Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **8** (2013) 742-748.
- [3] C. Sharma, B. Singh, J. Korstad. Application of an Efficient Non conventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from *Pongamia pinnata* Oil. *J. Energy & Fuels* **24** (2010) 3223-3231.
- [4] P. Khemthong, C. Luadthong, W. Nualpaeng, P. Changsuwan, P. Tongprem, N. Viriya-empikul, K. Faungnawakij. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today* **190** (2012) 112-116.
- [5] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacop, K. Faungnawakij. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology* **101** (2010) 3765-3767.
- [6] N. Viriya-empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B. Yoosuk, K. Faungnawakij. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. *Fuel* **92** (2012) 239-244.
- [7] I. Reyero, G. Arzamendi, L. M. Gandía. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. 2013. In Press.
- [8] Norma UNE-EN 14214:2013 V2. Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo. AENOR, 2013.
- [9] K. Urasaki, S. Takagi, T. Mukoyama, J. Christopher, K. Urasaki, S. Kato, A. Yamasaki, T. Kojima, S. Satokawa. Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. *Applied Catalysis A: General* **411–412** (2012) 44–50.

Capítulo 5:

TRANSESTERIFICACIÓN EN ACEITES CON
ALTO ÍNDICE DE ACIDEZ

Índice

5. TRANSESTERIFICACIÓN EN ACEITES CON ALTO ÍNDICE DE ACIDEZ	68
5.1.Caracterización de los aceites vegetales empleados como fuente de ácidos grasos	68
5.2 Cinéticas de transesterificación en otros aceites vegetales de grado alimentario.....	74
5.3 Transesterificación en aceites con alto índice de acidez	76
5.4 Bibliografía	82

5. TRANSESTERIFICACIÓN EN ACEITES CON ALTO ÍNDICE DE ACIDEZ

Hasta el momento todos los resultados han sido referidos a la transesterificación de triglicéridos contenidos en un aceite de girasol refinado de grado alimentario. En este capítulo se estudia las diferencias de comportamiento de otros aceites vegetales que como se ha visto en el capítulo 1 de Introducción pueden presentar una viscosidad y un contenido en ácidos grasos libres, FFA bastante diferente.

De forma previa al estudio de la reacción de transesterificación se ha llevado a cabo la caracterización de los aceites vegetales empleados en el estudio: maíz (ASUA), oliva virgen (Olilán), girasol (Urzante) y soja-girasol alto oleico (La Española). Se han evaluado las siguientes propiedades: viscosidad, índice de acidez, tensión superficial y composición de ácidos grasos.

5.1. Caracterización de los aceites vegetales empleados como fuente de ácidos grasos

Propiedades físico-químicas: viscosidad, tensión superficial, índice de acidez

La viscosidad de los aceites vegetales es 10-11 veces superior a la del diésel convencional, por lo que no se puede utilizar directamente como combustible en motores de combustión interna. Con el fin de reducir esta viscosidad los triglicéridos contenidos en los aceites vegetales se someten a una reacción de transesterificación donde por cada molécula de triglicérido se obtienen 3 moléculas de éster metílico de peso molecular tres veces menor. Estos ésteres metílicos que constituyen el biodiésel a temperatura ambiente son líquidos que presentan una viscosidad similar a la del diésel de petróleo con lo cual puede utilizarse en los motores de combustión interna sin modificar las válvulas de inyección de combustible ni otras partes del motor.

La viscosidad del aceite incide directamente sobre aspectos cinéticos de la reacción de transesterificación, ya que ésta transcurre entre dos fases debiendo las moléculas de reactivos y productos difundirse a través de ellas. La velocidad de transferencia de materia en sistemas heterogéneos está muy influenciada por la viscosidad de estas fases [1].

Por todo ello se inició el estudio del sistema con la medida de la viscosidad en los aceites vegetales empleados en el estudio. Se utilizó el viscosímetro VISCO STAR plus que es de tipo rotacional, incorporando un husillo LCP para muestras de baja viscosidad.

Se realizaron tres mediciones por cada aceite a 60 °C (temperatura de reacción) y seis revoluciones por minuto. En la Tabla 1 se puede observar que el aceite de soja - girasol alto oleico es el más viscoso, seguido del de girasol y oliva. Por último el que menor viscosidad presenta es el aceite de maíz.

Tabla 1. Viscosidad de los aceites vegetales medida a 60 °C y 6 rpm.

Tipo de aceite	Viscosidad en cp
Maíz	47.5 ± 2.5
Oliva	57.5 ± 2.5
Girasol	60 ± 5
Soja-girasol alto oleico	72.5 ± 2.5

También se evaluó el índice de acidez de los aceite. Se entiende por índice de acidez, o valor ácido, los mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos por gramo de muestra. La determinación de este parámetro se realizó siguiendo el método de referencia de la norma UNE- EN 14104 [2]. El reactivo titulante que se utiliza en esta determinación de acidez es una disolución de KOH 0,01 mol /L en etanol absoluto y como indicador, fenolftaleína. En la Tabla 2 se puede observar que el aceite más ácido fue el aceite de oliva, y los menos ácidos el aceite de girasol y de soja - girasol alto oleico.

Tabla 2. Índice de acidez de los distintos aceites vegetales.

Aceite vegetal	Índice de acidez (mg KOH/g)
Maíz	1.40
Girasol	0.14
Oliva	2.17
Soja - girasol alto oleico	0.27

La tensión superficial, σ , de los aceites vegetales se midió utilizando un tensiómetro Krüss K 100 dotado de una cubeta y una probeta de platino específicas para volúmenes de muestra pequeños, Plate PL-02. La placa de platino está curvada formando un cilindro abierto tal y como se puede observar en la Figura 1.



Figura 1. Tensiómetro Krüss K 100. 1. Mando de control. 2. Muelle elevador. 3. Adaptador para volúmenes pequeños

El procedimiento para la medición de este parámetro es el siguiente, se deposita una muestra de aceite vegetal en la cubeta, posteriormente se eleva la base hasta que la cubeta se encuentra cerca del sensor. Finalmente el equipo se programa con los siguientes parámetros:

- Profundidad de inmersión: 2 mm
- Velocidad de detección de la superficie: 6 mm/min

El equipo realiza diez mediciones de cada muestra, descarta aquellos valores muy diferentes y realiza la media de los restantes. Para comprobar el equipo se realizó también la medición de la σ del agua destilada y del metanol empleado para la transesterificación. Los resultados se muestran en la Tabla 3 donde el producto con mayor tensión superficial es el agua destilada con una media de 69.59 mN /m, seguido de los aceites vegetales cuyos valores en este parámetro son bastante similares en torno a 33 mN /m. Finalmente el producto con menor valor de tensión superficial es el metanol con 23.28 mN /m.

Tabla 3. Tensión superficial de los aceites vegetales, agua destilada y metanol.

Producto	$\sigma_{\text{Inicial}}(\text{mN/m})$	$\sigma_{\text{final}}(\text{mN/m})$	$\sigma_{\text{media}}(\text{mN/m})$
Agua destilada	69.71	69.52	69.59
Metanol	23.10	23.29	23.28
A. Girasol	34.15	33.54	33.67
A. Oliva	33.32	31.98	32.09
A. Maíz	34.05	33.59	33.60
A. Soja -girasol alto oleico	33.76	32.51	32.58

Perfil de ácidos grasos en aceites vegetales

A continuación se presentan los detalles de la determinación del perfil de ácidos grasos de los diferentes aceites por cromatografía gaseosa.

En primero lugar, se analizó la composición en ácidos grasos de los distintos aceites vegetales. Para ello se trataron los distintos aceites con un exceso de alcohol y CaO. Se separó la fase lipídica a la cual se añadió metil heptadecanoato como patrón interno y se identificaron los distintos ésteres metílicos mediante los correspondientes patrones (Sigma Aldrich). En la Figura 2 se puede observar la separación alcanzado utilizando la columna de PEG. Los compuestos eluyen de acuerdo a su peso molecular y polaridad. La polaridad de los ésteres metílicos aumenta con el grado de insaturación. En primer lugar eluyen los ésteres metílicos correspondientes a los ácidos grasos saturados en arreglo a su número de átomos de carbono o peso molecular, así el primero es el metil palmitato (C14:0) a continuación el metil heptadecanoato (C17:0) a 4.1 min utilizado como patrón interno ya que no existe en los aceites naturales. El metil estearato (C18:0) eluye a 4.7 min. A continuación eluyen los esteres de 18 átomos de C en arreglo a su grado de insaturación: metil oleato (C18:1), metil linoleato (C18:2) y metil linolenato (C18:3).

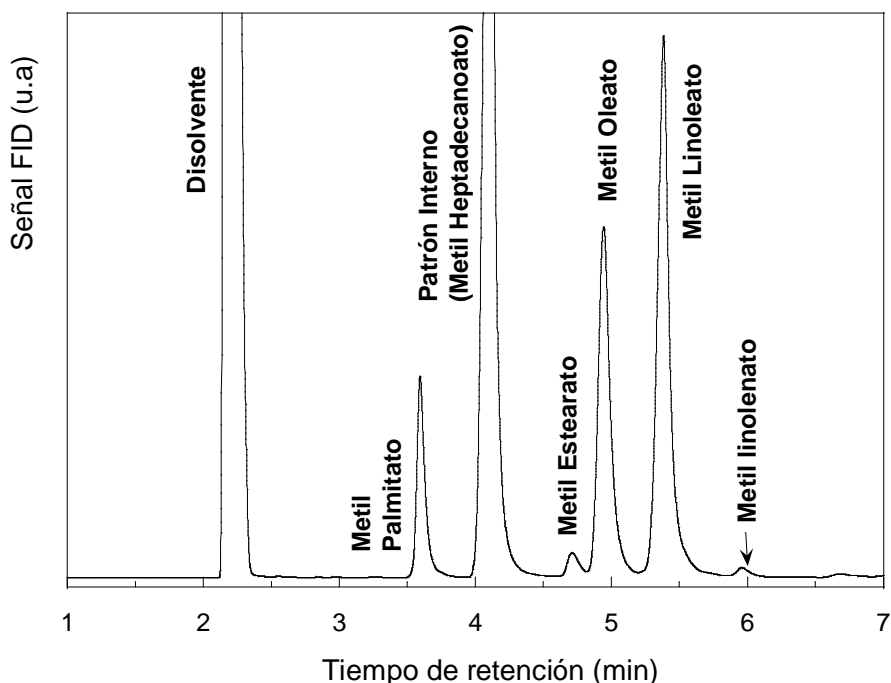


Figura 2. Cromatograma de FAMES de aceites vegetales con fase estacionaria de PEG.

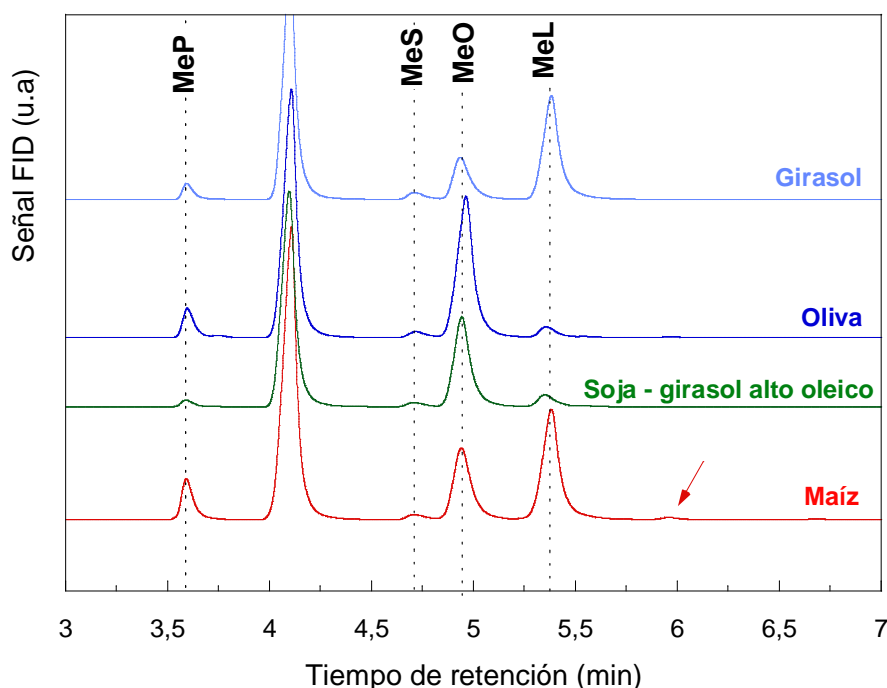


Figura 3. Cromatogramas de FAMES de aceites vegetales estudiados con fase estacionaria de PEG.

En la Figura 3 se puede observar la composición de los distintos aceites vegetales, se aprecia que el aceite de girasol y el de maíz tienen un mayor contenido en ácido linoléico, mientras que el ácido graso mayoritario en el aceite de oliva y el de soja - girasol alto oleico es el ácido oleico. En la literatura se propone emplear el mismo factor de respuesta para los distintos picos. Luego se puede calcular el contenido de los distintos ácidos por medio de la relación de áreas. Para poder cuantificar se llevó a cabo las integraciones de las distintas señales con el software GC solution. También se podrá llevar a cabo el seguimiento del rendimiento a biodiésel mediante la relación con el área del patrón interno.

La Tabla 4 recoge estos compuestos presentes en cada muestra de aceite, mientras que en la Tabla 5 se muestran las propiedades físico-químicas de los aceites vegetales.

Tabla 4. Composición de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenido mediante GC-FID .

	Maíz	Oliva	Soja -girasol alto oleico	Girasol
Palmitato de metilo	13 %	12 %	5 %	7 %
Estearato de metilo	2 %	2 %	4 %	2 %
Oleato de metilo	33 %	80 %	79 %	34 %
Linoleato de metilo	51 %	5 %	12 %	57 %
Linolenato de metilo	1 %	1 %	0 %	0 %

Tabla 5. Propiedades fisico-químicas medidas y estimadas en función del contenido en ácido graso.

	Maíz	Oliva	Soja/Girasol alto oleico	Girasol
Viscosidad	47.5	57.5	72.5	60
Tensión superficial	33.60	32.09	32.58	33.67
Índice de acidez (mg KOH/g aceite)	1.4	2.17	0.14	0.27
Grado de acidez g Ac. Oleico/g aceite	0.7	1.09	0.07	0.135
Grado de insaturación[3]	578	164	208	613
Grado de Insaturación¹	153	107	112	157
Índice de I₂ [4]	121	81.4	-	125
Peso molecular	286.96	288.42	292.14	290.12

¹Factores para el cálculo del grado de insaturación: 1 para ácidos grasos monoinsaturados, 2 para diinsaturados y 3 para triinsaturados.

El grado de insaturación total se puede calcular como el porcentaje relativo de cada ácido graso multiplicado por un factor diferente según el número de insaturaciones. Los factores utilizados por Cochi et al., 2009 [3] fueron: 1 para FAA monoinsaturados, 10 para diinsaturados y 20 para triinsaturados. En este trabajo se ha propuesto 1 para FAA monoinsaturados, 2 para diinsaturados y 3 para triinsaturados que como se puede observar va más en línea de los resultados de índice de I₂ medidos experimentalmente por Muniategui et al., 1992 [4].

Por otra parte el peso molecular promedio se calcula teniendo en cuenta el peso molecular de cada éster metílico y el contenido correspondiente en el aceite. Se puede observar en la Figura 4 que la viscosidad está más relacionada con el peso molecular promedio que con el grado de insaturación. Siendo más baja para aquellos aceites ricos en palmítico.

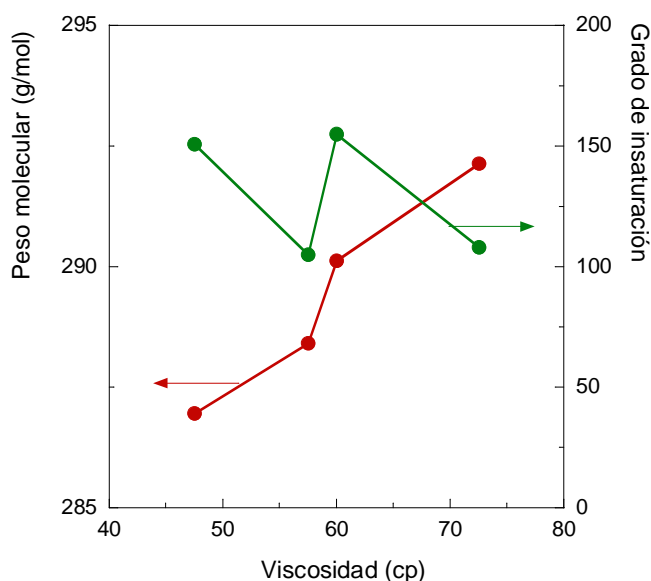


Figura 4. Relación de viscosidad con peso molecular y grado de insaturación de aceites vegetales de izquierda a derecha (Maíz, Oliva, Girasol, Soja-girasol)

En la Tabla 5 también se recoge la acidez expresada en grados, que supone los gramos de ácido oleico en 100 g de aceite. Son relativamente bajas ya que son de grado alimentario.

5.2 Cinéticas de transesterificación en otros aceites vegetales de grado alimentario.

Así se han llevado a cabo reacciones de transesterificación de los siguientes aceites: maíz, soja-girasol alto oleico y oliva. Es conveniente recordar que el aceite de oliva fue el que mayor índice de acidez presentó (2,17 mg KOH/g aceite) y el de girasol el que menor (0,14 mg KOH/g aceite). Por otra parte, todos ellos presentaron una tensión superficial próxima pero una viscosidad sensiblemente diferente siendo la menor para el caso del aceite de maíz y la mayor para el de soja - girasol alto oleico.

Las reacciones se llevaron a cabo a 60 °C con una relación molar metanol/aceite de 12:1 con un 2% de CaO en peso respecto al aceite. Los resultados se muestran en la Figura 5.

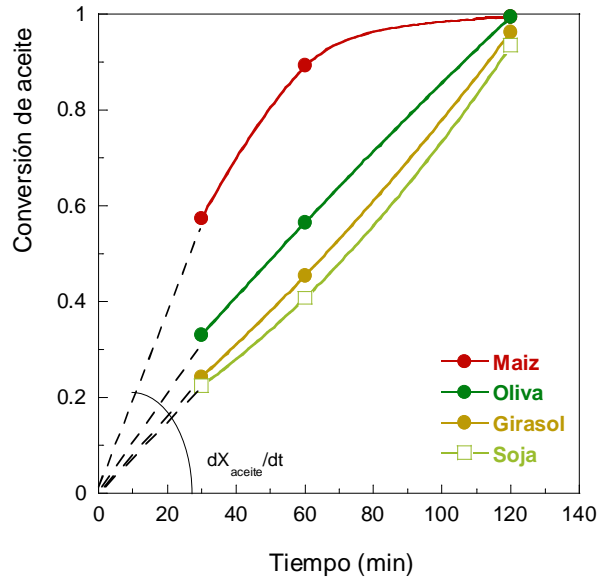


Figura 5. Conversión a biodiésel de los aceites vegetales con distinta composición.

En la Figura 5 se pueden observar diferencias de comportamiento significativas. Si se calcula la velocidad inicial de reacción, dX/dt , la reacción con maíz es 2,5 veces más rápida que con aceite de soja alto oleico.

Para conocer a qué se deben las diferencias en la velocidad de la transesterificación, se relacionó la velocidad de la reacción con el índice de acidez y la viscosidad que presentan los distintos aceites vegetales tal y como se muestra en la Figura 6.

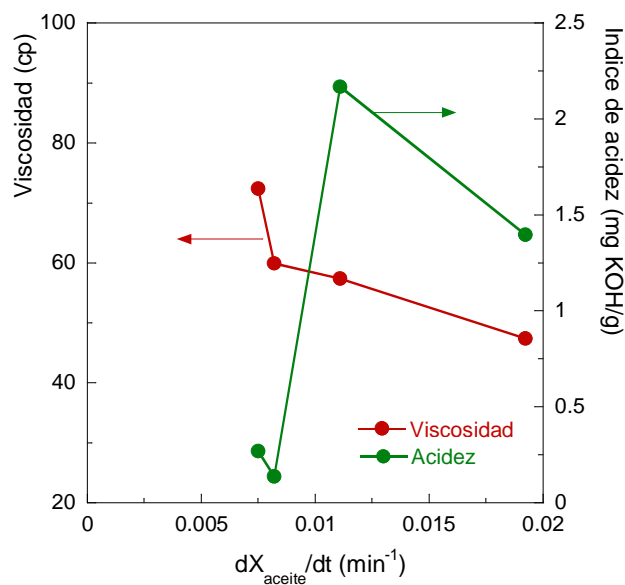


Figura 6. Velocidad inicial de la reacción de transesterificación de los aceites vegetales con distinta composición de izquierda a derecha (Soja-girasol, girasol, Oliva, Maiz) relacionada con la viscosidad y índice de acidez.

Parece ser que la velocidad a la que transcurre cada reacción está ligada a la viscosidad que presenta cada aceite vegetal. Por ello, se realizó la medida de éste parámetro en el laboratorio. Generalmente la viscosidad de los productos líquidos dependen de la temperatura, composición y del tratamiento al que han sido sometidos (Rao, 1977)[5]. La viscosidad de los aceites vegetales disminuye conforme aumenta la temperatura. Esto es debido a que un incremento térmico provoca un movimiento entre las moléculas reduciendo las fuerzas intermoleculares, por lo tanto reduciendo su viscosidad. Este comportamiento, también fue comprobado por Kahn et al., 1990 [6].

Diversos autores (Santos et al., 2005) consideran que la viscosidad de los aceites vegetales también depende de la composición en ácidos grasos. Generalmente incrementa con la concentración de ácidos grasos saturados, y decrece con el contenido de ácidos grasos poliinsaturados. Además demuestran que la viscosidad (η) está más relacionada con la concentración de ácidos grasos poliinsaturados que con las cadenas de ácidos grasos monoinsaturados [5].

Comparando los resultados de viscosidad que se pueden observar en el apartado de caracterización de aceites vegetales con la velocidad de la reacción, se puede apreciar que a menor viscosidad mayor es la velocidad de transesterificación del aceite, y que la viscosidad está relacionada con el peso molecular.

5.3 Transesterificación en aceites con alto índice de acidez

El aumento de consumo de comidas rápidas, hace que la fritura de alimentos sumergidos en aceite a 150-200° C, sea una de las técnicas culinarias más extendidas en prácticamente todo el mundo, que viene acompañada de la generación de un volumen importante de aceites de fritura que puede ser necesario gestionar.

Al aumentar la temperatura, los aceites y grasas se degradan con bastante rapidez, sufriendo procesos de hidrólisis, oxidación y polimerización. La hidrólisis se produce en presencia de humedad y calor que provocan la ruptura del enlace éster de los triglicéridos, que se descomponen en monoglicéridos y diglicéridos y aparecen ácidos grasos libres y en menor cantidad se pueden formar metilcetonas y lactonas. Este proceso es más frecuente en los aceites que tienen ácidos grasos de cadena media o corta o cuando se fríen alimentos congelados o ricos en agua. Como consecuencia de la hidrólisis aumenta la acidez del aceite.

La oxidación es la alteración más frecuente en las frituras y consiste en la adición del oxígeno sobre los dobles enlaces de los ácidos grasos poliinsaturados, formándose compuestos inestables llamados hidroperóxidos o peróxidos y radicales libres que auto-catalizan el proceso. La luz actúa como catalizador. Con la oxidación, se producen compuestos oxigenados polares. También olores y sabores no deseados, oscurecimiento y procesos de polimerización, ya que los radicales libres se combinan entre sí formando especies de mayor peso molecular que conduce al aumento de la viscosidad y formación de espumas [7].

La legislación española, en su Orden del 26 de enero de 1989 por la que se aprueba la Norma de Calidad para los Aceites y Grasas Calentados, establece que porcentaje de los compuestos polares (monoglicéridos, diglicéridos y ácidos grasos, fundamentalmente) debe ser inferior a 25% [8].

El contenido en ácidos grasos libres en el aceite afecta significativamente al rendimiento a ésteres metílicos y la conversión a acilglicerol (monoglicéridos, diglicéridos y glicerina) en el proceso de transesterificación realizado mediante una catálisis básica [9].

Para emular el comportamiento de un aceite de fritura, se ha añadido al aceite de girasol hasta un 5 % en peso de ácido graso de grado técnico (Sigma Aldrich 52240-1L-F). Así, se ha estudiado el efecto del contenido en ácidos libres sobre la reacción de transesterificación en presencia de CaO y NaOH.

En la Figura 7 se puede observar los resultados alcanzados empleando un 2 % de CaO y con una relación molar de metanol/aceite 12:1 y 24:1. Se puede observar que al incorporar ácido graso la reacción progresa pero más lenta.

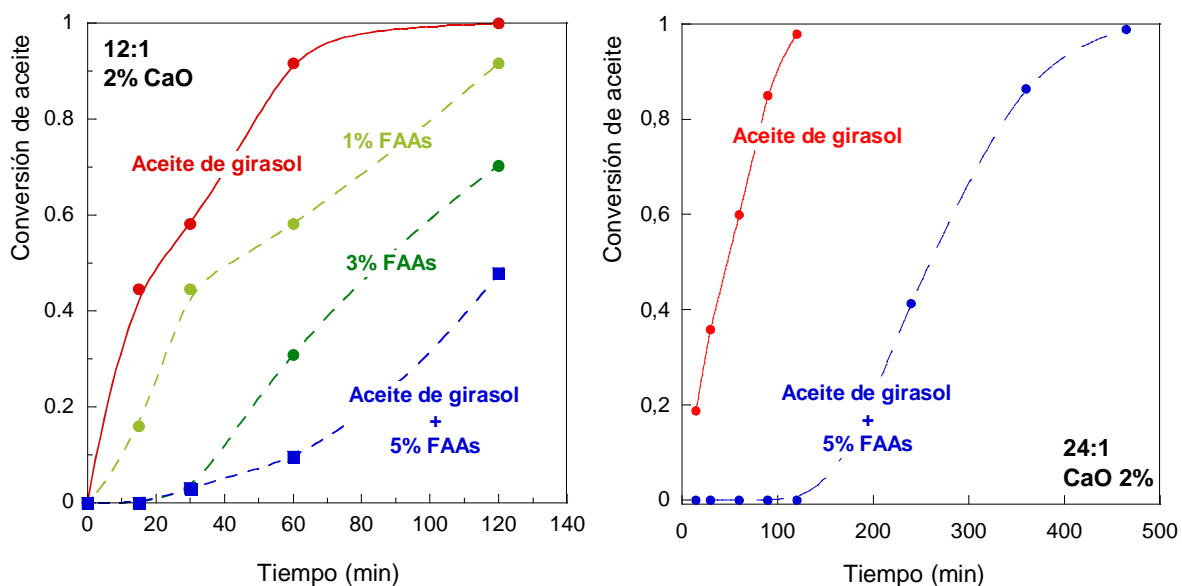


Figura 7. Conversión de aceite de girasol con Ácidos grasos catalizada con 2% CaO.

Además se puede apreciar que con una relación 12:1 a los 15 min la reacción sin ácido graso alcanza aproximadamente el 50 % de conversión, mientras que las reacciones con ácidos grasos libres o no habían comenzado (3 % y 5 % ácido graso) o alcanzaban una conversión baja en entorno al 15 %. Tras 2 h la única reacción que alcanza conversión completa es en la que no se adicionan estos compuestos.

Con una relación 24:1 el efecto observado es el mismo, si bien más acusado. La reacción a la que se ha añadido un 5 % de ácidos grasos libres pasa por un periodo de inducción de 100 min y posteriormente comienza la reacción. Es decir la presencia de ácidos grasos libres retardan el inicio de la reacción de transesterificación probablemente debido a que estos compuestos desactivan parcialmente al catalizador por reacciones de neutralización. Una de las maneras por la cual se puede comprobar esta hipótesis es realizando una etapa de esterificación previa a la transesterificación del aceite, ya que el catalizador ácido catalizará la esterificación de los ácidos grasos libres transformándolos en ésteres metílicos. Así, la transesterificación posterior de los triglicéridos empleando CaO no debiera presentar ningún periodo de inducción.

Para comprobar esta hipótesis se llevó a cabo sendas reacciones de esterificación-transesterificación con un aceite que contenía un 5 % de ácidos grasos libres. Para la esterificación se empleó una relación molar alcohol/aceite de 12:1 con un 1% de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , respecto del aceite. En la Figura 8 se puede apreciar que con la esterificación se consigue reducir en menos de 40 min la totalidad de los ácidos grasos adicionados. El

biodiésel que se forma proviene de la esterificación del ácido graso libre ya que no se observa la aparición de monoglicéridos ni glicerina hasta los 120 min. Sin embargo, se puede apreciar que el H_2SO_4 cataliza parcialmente la reacción de transesterificación ya que se observa la formación de diglicéridos.

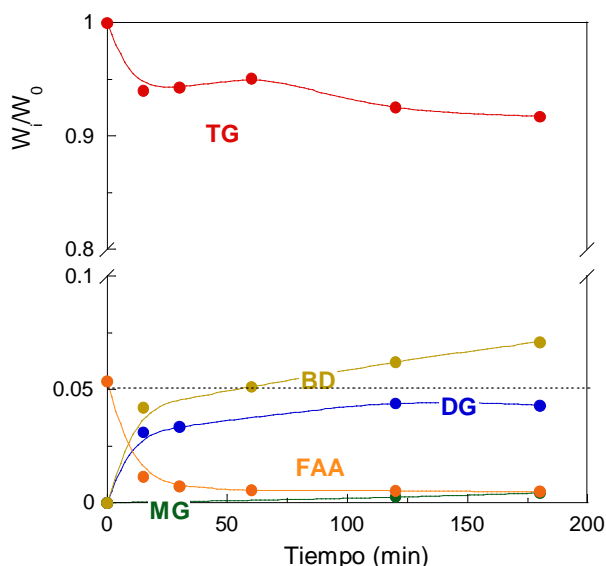


Figura 8 . Esterificación de los ácidos grasos libres

Posteriormente, se separaron las fases alcohólicas y la fase grasa. Esta última se lavó con agua destilada, como se ha indicado en el capítulo 2, con el fin retirar el ácido. A continuación a esta fase parcialmente convertida, en torno a un 10%, se le adicionó metanol limpio (12:1) y un 2 % de CaO para completar la reacción de transesterificación del aceite no reaccionado. Se pudo comprobar que el tiempo requerido para realizar la reacción de transesterificación del aceite fue de 2 h y no presentó periodo de inducción.

Por ello, se puede concluir que si no se realiza una esterificación de los ácidos grasos libres previa a la transesterificación con CaO, los ácidos grasos libres consumen parcialmente el catalizador básico debido a las reacciones de neutralización. Además, hasta que no se neutraliza la totalidad de ácido no comienza la transesterificación.

Se realizaron experimentos adicionales con distintas cantidades de catalizador, por defecto y en exceso respecto a la cantidad de ácido graso libre y así corroborar este hecho.

En primer lugar, se realizaron dos ensayos con 0,1 y 0,2 % de NaOH con una proporción molar 12:1 y a las que se les añadió un 1% de ácidos grasos, se siguió la reacción por índice de refracción de la fase alcohólica y en ninguno de los dos casos se obtuvo un aumento de este

índice, indicativo de que no produjo reacción. Las reacciones de neutralización de los ácidos grasos con jabones son muy rápidas. Freedman et al., 1984 [10] ya refirieron que con ácidos grasos libres el NaOH produce la saponificación de estos, afectando al rendimiento en ésteres metílicos, así como a la separación de los productos. Navajas et al., 2012 [11] encontraron que el aceite no debe contener más de un 1 % de ácidos grasos libres para llevar a cabo la transesterificación con un catalizador básico. Si el aceite residual excede esta cantidad de ácidos grasos libres, se debe realizar una esterificación con un catalizador ácido previamente a la transesterificación con NaOH o añadir un exceso de catalizador básico.

Si se realiza un balance de grupos ácidos y básicos se encuentra que si no se realiza una etapa de esterificación ha de introducirse en el reactor un exceso de catalizador básico equivalente al de grupos ácidos. En la Tabla 2 se indica que el aceite de girasol posee un grado de acidez de 0,135, lo que significa que en 100 g de aceite hay 0,135 g de ácido oleico y por tanto 0,478 mmoles de grupos ácido en 100 g. Si se trabaja con un contenido en NaOH de 0,1%, se añaden 2,5 mmoles de grupos OH^- , luego tras la saponificación de los FAAs queda catalizador. Sin embargo, al añadir 1% de ácido graso adicional, en el medio habrá 3,78 mmoles de grupos ácido y 0,1% de NaOH resulta insuficiente para que quede catalizador. Con 0,2% de NaOH debería haberse producido algo de reacción. Hay que tener presente que al manipular el NaOH en atmósfera abierta, el CO_2 presente también puede desactivar parcialmente el catalizador.

Posteriormente, se decidió aumentar el contenido en NaOH hasta alcanzar una cantidad estequiométrica y un exceso de catalizador respecto del ácido graso adicionado (5 %). Por ello se decidió adicionar un 0,7 % y 0,9 % de NaOH. En el medio existirían 18 mmoles de grupos ácidos y 18 mmoles o 22,5 mmoles de grupos OH^- respectivamente. Los resultados de éste análisis se muestran en la Figura 9.

Al añadir un exceso de catalizador básico (0,9 % de NaOH) a los cinco minutos de reacción no quedan ácidos grasos libres como se puede observar en los cromatogramas, es decir ya ha tenido lugar la saponificación de estos compuestos. Además, una vez que están neutralizados los ácidos grasos libres, la cantidad de NaOH presente en el medio permite llevar a cabo la transesterificación de los triglicéridos, en éste caso llega a alcanzar un 86 % de la conversión a biodiésel (Figura 9 A).

Sin embargo, si se añade una cantidad estequiométrica de NaOH (en torno al 0,7 % de NaOH) respecto al ácido graso adicionado, a los cinco minutos de reacción todavía no se neutralizado totalmente estos compuestos. En la Figura 9 B se puede apreciar que aparecen ésteres

metílicos, es decir, el NaOH cataliza esta reacción pero no consigue llegar a conversiones altas de aceite ya que a los cinco minutos tiene una conversión a biodiésel del 3 % y tras una hora de reacción ni si quiera ha alcanzado un 8 %. No obstante, en el análisis de esta muestra por GC-FID se puede apreciar una señal correspondiente a los ésteres metílicos aunque con un menor tamaño en comparación con los ácidos grasos libres.

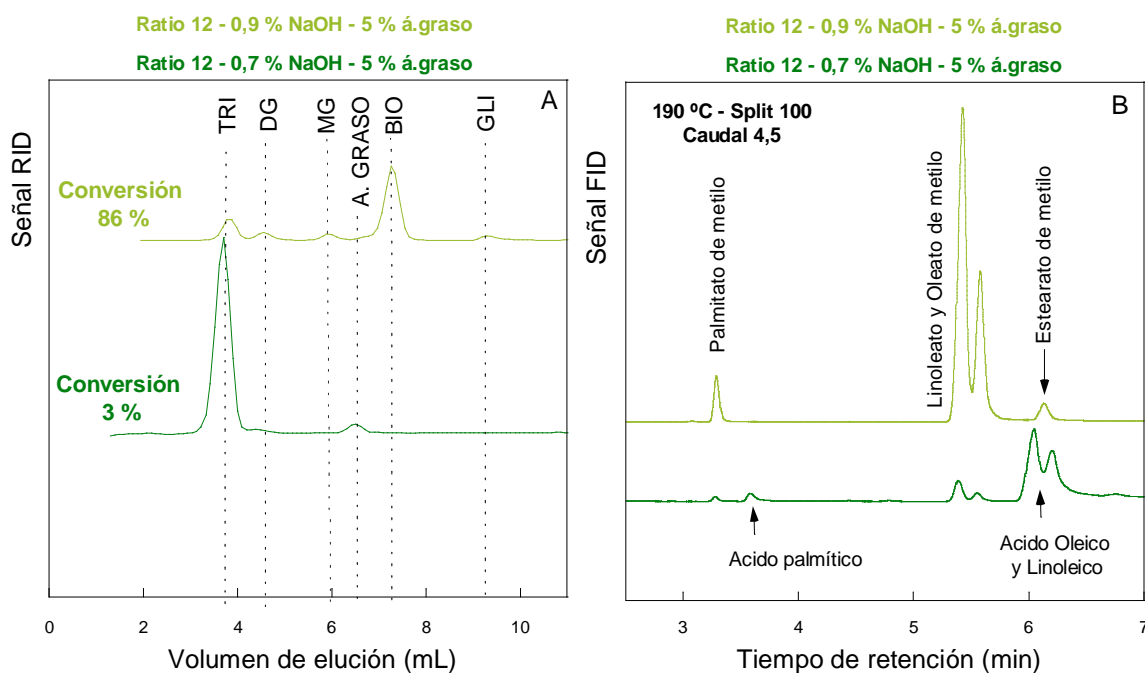


Figura 9. Cromatograma por (A)GPC-SEC y por (B) GC-FID de las dos muestras a los 5 min de reacción llevadas a cabo con un 0,6 % y un 0,9 % de NaOH y un 5 % de ácidos grasos libres

En el caso de utilizar CaO el comportamiento es algo diferente: por una parte se emplea una cantidad de catalizador muy superior 2 % de CaO (0,036 mmoles de CaO en 100 g de aceite) frente a 0,1-0,9% de NaOH; pero CaO no es prácticamente soluble en metanol mientras que NaOH es completamente soluble. Un 5% de ácido graso supone 0,018 mmoles en 100 g de aceite pero el catalizador no está totalmente disponible en el medio debido a su baja solubilidad, lo que hace que la reacción de neutralización esté controlada por la solubilización del CaO, por lo que de forma global la neutralización es más lenta. No obstante, también con CaO hasta que no se neutraliza la totalidad del ácido no empieza la reacción.

5.4 Bibliografía

- [1] C.H. Geankoplis. Procesos de transporte y operaciones básicas. 1998. Ed. CECSA
- [2] UNE - EN 14104:2003 Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de acidez. AENOR, 2003.
- [3] M. Cocchi, L. Tonello, J. Martínez, G. Lercker, M.C. Giuseppe. Extra virgin olive oil and oleic acid. *Nutrición Clínica-Dietética. Hospitalaria* **29**(2009)12-24.
- [4] S. Muniategui, P. Paseiro y J. Simal. Medida del grado de insaturación de aceites y grasas comestibles por espectroscopia infrarroja y su relación con el índice de yodo. *Grasas y aceites* **43**, **1**(1992) 1-5.
- [5] J.C.O. Santos, I.M.G. Santos, A.G. Souza. 2005. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. *Journal of Food Engineering* **67** (2005) 401–405.
- [6] Z. Franco, Q.D. Nguyen. 2011. Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends. *Fuel* **90** (2011) 838–843.
- [7] M.T. Morales. 2012. Grasas y aceites alimentarios: Toxicología alimentaria. Ed. Díaz de Santos.
- [8] Boletín Oficial del Estado 31 de Enero de 1989, nº 26, pp. 2665 - 2667.
- [9] T. Issariyakul, A.K. Dalai. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **31** (2014) 446-471.
- [10] P. Felizardo, M.J.N. Correia, I. Raposo, J.F. Mendes, R. Berkemeier, J.M. Bordado. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management* **26**, (2005) 487-494.
- [11] A. Navajas, T. Issariyakul, G. Arzamendi, L.M. Gandía, A.K. Dalai. Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **8** (2013) 742-748.

Capítulo 6:

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se obtienen tras este Trabajo Fin de Máster son las siguientes:

- Es viable el desarrollo de catalizadores activos en la síntesis de biodiésel mediante transesterificación, a partir de cáscaras de huevo. De esta manera se puede valorizar un residuo de la industria agroalimentaria que en Europa alcanzó en 2011 un valor de 350.000 Tm/año. El carbonato cálcico, CaCO_3 , constituyente principal de la cáscara no es activo, pero mediante una cuidada calcinación se obtiene óxido de calcio, CaO , que presenta una basicidad suficiente para catalizar la reacción.
- Es necesario prestar especial atención a las condiciones de calcinación del CaCO_3 así como a la preservación del sólido calcinado. Una calcinación a una temperatura y/o un tiempo bajo pueden no ser suficiente para la descomposición completa de este sólido de origen renovable y presentar por ello, una aparente menor actividad. Por otra parte, la basicidad del sólido calcinado es tan alta que si éste no se preserva del contacto con el CO_2 atmosférico puede conducir a una carbonatación de su superficie, inhibiendo su acción catalítica. En estos casos, se observa que los sistemas presentan tiempos de inducción de hasta 2h. Cuando se controla la calcinación y la preservación de la muestra calcinada, se ha encontrado que el origen de los huevos no influye en la actividad catalítica del CaO sintetizado.
- Con respecto al efecto de variables de proceso como la relación alcohol/aceite empleada e incluso el contenido en catalizador, se ha encontrado que existe poca sensibilidad a estos parámetros. Incluso con contenidos en catalizador muy bajos no se observa ningún efecto de la relación alcohol/aceite sobre la cinética de la reacción.
- Dado el interés de reutilizar los catalizadores heterogéneos, se ha estudiado la recuperación del CaO del medio de reacción, encontrándose que el sólido recuperado ha variado su naturaleza química durante la reacción. El CaO reacciona con la glicerina que es un producto de la reacción, formándose un nuevo compuesto identificado por DRX como gliceróxido de calcio.
- A partir del CaO derivado de las cáscaras de huevos se pueden obtener también otros compuestos de naturaleza catalítica como el gliceróxido y glicerolato de calcio, ambos activos en la síntesis de biodiésel. El glicerolato de calcio es el que presenta mayor estabilidad a la vista de los resultados obtenidos en los análisis de contenido en calcio presente en el producto final.

- Con respecto, al estudio llevado a cabo empleando aceites vegetales de distinto origen y por ello, de distinta composición en ácidos grasos, se ha observado que la viscosidad relacionado con la masa molar media de los triglicéridos constituyentes, inciden directamente sobre los aspectos cinéticos de la reacción de transesterificación.
- Cuando se estudia la síntesis de biodiésel en aceites con un contenido en ácidos grasos libres elevado en presencia de catalizadores básicos como el CaO y NaOH, se encuentra que se produce una desactivación importante del catalizador por las correspondientes reacciones de neutralización, con lo que disminuye la velocidad de la reacción. Se ha encontrado que hasta que no termina la neutralización de los ácidos grasos libres no comienza la reacción de transesterificación de los triglicéridos.
- En este TFM se ha hecho un esfuerzo importante en analizar por técnicas cromatográficas, el perfil de ácidos grasos de los aceites vegetales, así como la cuantificación de los ácidos grasos libres, aspecto en el cual el grupo de investigación no disponía de experiencia. Se ha encontrado que la técnica de GC es complementaria a la de GPC – SEC, ya que mientras la primera es capaz de cuantificar los ésteres metílicos y los ácidos grasos libres, la técnica GPC-SEC logra cuantificar los acilglicerol presentes en las muestras.

Autorización para la Comunicación Pública y Reproducción Parcial de Trabajos Fin de Máster presentados y defendidos en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad Pública de Navarra.

D/D^a ELISA LAQUERTA SÁNCHEZ
autor(a) y D/D^a M. C. ALZATEGUI y L. M. GANDIA
profesor(a) director(a) del TFM titulado PROVECHAMIENTO
DE LOS RESIDUOS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA
PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

☒ **NO AUTORIZAN** la integración de ese TFM en el repositorio digital de la Biblioteca de la Universidad

☐ **AUTORIZAN EXPRESAMENTE** la integración de este TFM en el repositorio digital de la Biblioteca de la Universidad para

☐ **LA COMUNICACIÓN Y REPRODUCCIÓN PARCIAL PÚBLICA**

☐ **LA COMUNICACIÓN Y REPRODUCCIÓN PARCIAL RESTRINGIDA A LOS MIEMBROS DE LA COMUNIDAD UNIVERSITARIA. LA RESTRICCIÓN TENDRÁ UN PERIODO DE EMBARGO DE 6 MESES**

El depósito, la consulta y la reproducción parcial de este TFM se autorizan únicamente para fines de conservación, estudio e investigación sin finalidad lucrativa, según reza la Ley 23/2006, por la que se modifica el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual.

La reproducción del texto se hará sólo con citas breves e indicando siempre el autor y la fuente.

Pamplona 18 de JUNIO de 2014

El autor o autora / Egilea

ELISA

Fdo./Stua. ELISA LAQUERTA SÁNCHEZ

Baimena, Nafarroako Unibertsitate Publikoko Nekazaritza Ingeniarien Goi Mailako Eskola Teknikoan aurkezten diren eta defenditzen diren Master Amaierako Lanen jakinarazpen publikoa eta zati batean erreproduzioa egiteko.

_____ jaunak/andreak eta
_____ jaunak/andreak

_____ izeneko MALaren egile eta irakasle zuzendari baitira,

☐ **EZ DUTE BAIMENA EMATEN MAL** hori Unibertsitateko Liburutegiaren biltegi digitalean sartzeko

☐ **ESPRESUKI BAIMENA EMATEN DUTE MAL** hori Unibertsitateko Liburutegiaren biltegi digitalean sartzeko, honako xede honekin:

☐ **JENDARTEAN JAKINARAZTEKO ETA ZATI BATEAN ERREPRODUZITZEKO**

☐ **SOILIK UNIBERTSITATEKO KIDEEN ARTEAN JAKINARAZTEKO ETA ZATI BATEAN ERREPRODUZITZEKO. BAIMEN MURRIZKETA HORREK 6 HILABETEKO ENBARGO-EPEA IZANGO DU.**

MAL honen gordailua, kontsulta eta zati bateko erreproduzioa soilik baimentzen dira irabazi asmorik gabeko kontserbazio, azterlan eta ikerketarako, Jabetza Intelektualari buruzko Legearen testu bategina aldatzen duen 23/2006 Legeari jarraikiz.

Testuaren erreproduzioa aipu laburrekin soilik, eta, betiere, egilea eta iturria adierazita egingo da.

Iruñean, ____ (e)ko _____ aren ____ (e)(a)n

El Director o Directora / Zuzendaria

M. C. ALZATEGUI

Fdo./Stua. M. C. ALZATEGUI

L. M. GANDIA

Fdo./Stua. L. M. GANDIA